

Universidade Federal do Paraná

Aron Luiz Oliveira dos Santos

CONTROLE QUÂNTICO PARAMÉTRICO APLICADO A
SISTEMAS DE QUATRO NÍVEIS

Curitiba
2018

Universidade Federal do Paraná

Aron Luiz Oliveira dos Santos

CONTROLE QUÂNTICO PARAMÉTRICO APLICADO A SISTEMAS DE QUATRO NÍVEIS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz.

Curitiba
2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

SA237c

Santos, Aron Luiz Oliveira dos

Controle quântico paramétrico aplicado a sistemas de quatro níveis / Aron Luiz Oliveira dos Santos. – Curitiba, 2018.

82 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

Orientador: Marcos Gomes Eleutério da Luz.

1. Controle paramétrico. 2. Pulsos π . 3. Técnica STIRAP. 4. Radical OH. 5. Sistemas de quatro níveis. I. Universidade Federal do Paraná. II. Luz, Marcos Gomes Eleutério da. III. Título.

CDD: 530.12

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

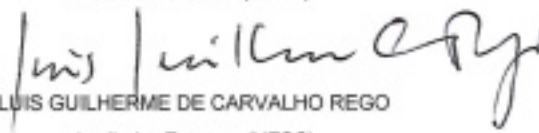
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ARON LUIZ OLIVEIRA DOS SANTOS** intitulada: "Controle Quântico Paramétrico Aplicado a Sistemas de Quatro Níveis", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Fevereiro de 2018.


MARCOS GOMES ELEUTÉRIO DA LUZ
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MARLUS KOEHLER
Avaliador Interno (UFPR)


LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO
Avaliador Externo (UFSC)

AGRADECIMENTOS

Prioritariamente a יהוה pelo dom da vida.

Aos meu pais Luiz e Ceci e minhas irmãs Piera e Marihá. Sou muito grato por ter sido presenteado com essa família maravilhosa.

Aos mestrandos de Curitiba vizinhos de quarto, Vitor e Aluizio, e ao mestrando do litoral Marlon. Abraços!

Aos amigos que descobri no programa de Pós Graduação em Física e que levarei por toda a minha trajetória pessoal e acadêmica: César, Thales, Matheus, Bruno, Roberto e Miguel. Acredito que teremos muitas parcerias científicas futuramente. Tivemos várias discussões calorosas sobre Física, simulações computacionais, a origem da vida... e quase todas acompanhada de uma deliciosa cerveja.

Ao meu orientador da graduação Dr. Jiusandro Kühn, nas contribuições conceituais, conselhos e dicas. Obrigado!

Ao Dr. Guilherme J. Delben pelas intensas discussões sobre controle quântico e o apoio total no desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu orientador Dr. Marcos G. E. da Luz, na explicação do promissor método de controle paramétrico independente do tempo por partes e na correção minuciosa de todos os capítulos desta dissertação.

À todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, participaram do meu desenvolvimento acadêmico.

*A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.*
(Albert Einstein)

RESUMO

No presente trabalho abordamos o controle quântico de quatro níveis vibracionais do radical OH e resolvemos numericamente a equação de Schrödinger para os métodos de pulsos π e passagem adiabática estimulada Ramam (STIRAP). A partir do resultado calculado para as probabilidades do sistema, verificamos se o estado alvo foi atingido no processo. Comparamos cada uma dessas técnicas com o método de controle paramétrico por partes (CPP), definindo o estado de controle alvo como uma trajetória quântica independente do tempo por partes. Aplicamos dois procedimentos teóricos para o aperfeiçoamento do campo de controle no método CPP. O primeiro visa manter o campo de laser constante enquanto o sistema molecular evolui por determinado intervalo de tempo. A outra metodologia propõe a seleção de um instante de tempo para alterarmos o estado inicial, produzindo novas soluções para esse intervalo selecionado, com a finalidade de contornar irregularidades ou singularidades do campo de laser. Verificamos que o método CPP é eficaz para vários objetivos de controle distintos, sendo capaz de fornecer os campos de controle para qualquer trajetória quântica que possa ser discretizada temporalmente.

Palavras-chaves: controle paramétrico, pulsos π , técnica STIRAP, radical OH, sistemas de quatro níveis.

ABSTRACT

In the present work we approach the quantum control of four vibrational levels of the OH molecule and solve numerically the Schrödinger equation for the pulse π and stimulated Raman adiabatic passage (STIRAP) methods. From the calculated result for the probabilities of the system, we check whether the target state has been reached in the process. We compared each of these techniques with the piecewise parametric control method (PPC), defining the target control state as a quantum trajectory independent of time by parts. We apply two theoretical procedures for the improvement of the control field in the PPC method. The first aims to keep the laser field constant as the molecular system evolves over a certain period of time. The other methodology proposes the selection of an instant of time to alter the initial state, producing new solutions for this selected interval, in order to overcome irregularities or singularities of the laser field. We verified that the PPC method is effective for several different control objectives, being able to provide the control fields for any quantum trajectory that can be discretized temporarily.

Keywords: parametric control, π pulses, STIRAP technique, radical OH, four level systems.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Probabilidade de transição $P_{n \rightarrow m}$ em função da amplitude do campo elétrico \mathcal{E}_0 . Note que a transferência de população será máxima em $\mathcal{E}_{0(res)} \approx 3$ a.u. para um exemplo arbitrário.	25
Figura 2	– Diagrama de controle de um sistema de três níveis.	26
Figura 3	– Pulsos de laser e população controlada usando STIRAP, onde ρ_{nn} é a população de cada nível. Notar que o pulso Ω_S , responsável por acoplar os estados 2 e 3, vem antes do pulso Ω_P , que excita os níveis 1 e 2. Note que a população ρ_{22} permanece inalterada.	27
Figura 4	– Apresentamos um diagrama esquemático do controle de malha fechada. (a) Inicialmente programamos o algoritmo de controle com um pulso tentativa, (b) passando por um modulador espectral que configura o pulso de controle. Em seguida, (c) o pulso pump prepara a amostra molecular para o acoplamento do pulso configurado, convergindo para a célula contendo a amostra confinada (controle com resposta) ou feixe molecular (controle inteligente). Ao final desse procedimento, (d) realiza-se medidas dos observáveis de interesse. Se o estado alvo não foi alcançado, o processo se repete até atingir o objetivo de controle final.	30
Figura 5	– Discretização temporal da trajetória $\mathcal{S}(t)$ para o método paramétrico inverso.	32
Figura 6	– Considere um vetor de estado em t_{n-1} , $ \Psi(t_{n-1})\rangle$, que então evolui sob a atuação de um campo externo. O sistema tem como Hamiltoniano $H_n\{u_n, \varphi_n\}$. No próximo intervalo de tempo, a mudança instantânea do potencial nos dá o Hamiltoniano $H_{n+1}\{u_{n+1}, \varphi_{n+1}\}$. Assim, para $ \Psi(t_n^-)\rangle = \Psi(t_n^+)\rangle$ sendo a função de onda inicial para tal intervalo $t_n < t < t_n + \delta t_{n+1} = t_{n+1}$, o processo se repete. Essa imagem foi adaptada da Ref. [1].	33
Figura 7	– Exemplos de configurações mais comuns dos diagramas de controle em sistemas fechados. a) Forma escada ou cascata “ Ξ ”, b) tipo “N”, c) configuração lambda “ λ ” ou “ Λ ” e d) configuração “Y”.	40
Figura 8	– Curva de energia potencial usando o modelo de Morse para a molécula de OH.	43
Figura 9	– Transições de população vibracional alvo que desejamos controlar. Ao longo do tempo as transições se dão de forma sucessiva entre os níveis. Assim, o perfil populacional em cada nível é dado por $\rho_{nn}(t)$	47

Figura 10 – Em (a) tem-se a frequência de oscilação do sistema $\Omega(t)$ e em (b) campo elétrico $\epsilon(t)$ para o controle de população pelo método de pulsos π . A curva tracejada equivale ao pulso $\Omega_{12}(t)$ e está centrada temporalmente em $t_0 = 250$ fs, o segundo pulso $\Omega_{23}(t)$ é dado pela curva ponto-tracejada e localiza-se em $t_0 = 650$ fs e o terceiro e último pulso expresso por uma linha pontilhada é $\Omega_{34}(t)$ com o centro temporal no instante $t_0 = 1050$ fs.	49
Figura 11 – Curvas de população usando pulsos com área aproximadamente π . As populações alvo estão representadas pelas linhas fracamente pontilhadas. Não há perfeita coincidência nesse caso.	49
Figura 12 – População vibracional com pulsos de área igual a π . Aqui a qualidade do controle é muito boa.	50
Figura 13 – Diferentes soluções para o campo elétrico obtidas na técnica CPP para a mesma trajetória alvo controlada pelo método de pulsos π	51
Figura 14 – Curvas de população obtidas pela técnica CPP juntamente com a trajetória alvo. Note a grande concordância entre elas.	52
Figura 15 – Em (a) dispomos do campo de controle obtido pelo método CPP ($\mathcal{E}(n \delta t)$) (Fig. (13)) e em (b) apresentamos as curvas que descrevem os pulsos gaussianos aplicados na técnica de pulsos π ($\mathcal{E}(t)$).	53
Figura 16 – Na parte (a) temos a população controlada, em (b) uma das soluções para campo de laser (Fig. 13) e em (c) a curva do campo de interação após a aplicação do procedimento de redução de amplitude do campo em (b). A ampliação em (b) mostra a diferença da população alvo (fracamente tracejada) em relação a população controlada (asteriscos) após a aplicação da técnica de redução de amplitude. Note que a diferença é insignificante, correspondendo a um erro menor do que 1% nas populações controladas.	54
Figura 17 – Método de reconfiguração de perfil de campo. O campo original é aquele da Fig. (13.c). Podemos observar em (a) o campo de controle original e a escolha do primeiro estado inicial $ \psi_0^{(1)}\rangle$. Na figura (b) vemos um novo campo evoluído a partir de $ \psi_0^{(1)}\rangle$ e a escolha do estado $ \psi_0^{(2)}\rangle$. Em (c) definimos outro estado $ \psi_0^{(3)}\rangle$ da próxima janela temporal, no intuito de melhorar o formato da curva de controle nas proximidades dos 400 fs. Após essas modificações, a única região escolhida para ser estabelecido um novo vetor estado está apresentado na figura (d), com o estado $ \psi_0^{(4)}\rangle$.	55

Figura 18 – Em (a) podemos observar a população controlada e uma ampliação da região onde foi realizada duas mudanças no perfil inicial, de modo que as trajetórias alvo e controlada coincidem perfeitamente nessa região. Na parte (b) temos o campo elétrico resultante após todas as regressões temporais aplicadas. Novamente temos um formato semelhante as três gaussianas utilizadas nos pulsos π	56
Figura 19 – População vibracional alvo a ser obtida pelo método STIRAP. Notar que em $t = 0$, $\rho_{11}(0) = 1$ e em $t > 5$ ps $\rho_{44}(0) = 1$. Além disso, ρ_{22} é sempre muito pequeno e ρ_{33} não ultrapassa 0,2.	57
Figura 20 – Em (a) temos a frequência de oscilação do sistema e em (b) o campo elétrico associado a cada uma das transições na técnica STIRAP. . . .	59
Figura 21 – Em (a) tem-se as curvas de população alvo, enquanto que na parte (b) estão as curvas de população controladas usando a técnica STIRAP. Na ampliação apresentada em (b) estão as populações do terceiro nível. Note a semelhança nas populações controlada e alvo.	60
Figura 22 – Múltiplas soluções para o campo elétrico calculados pela técnica CPP. Nas figuras (a) e (b) temos uma ampliação do intervalo onde ocorre a transferência de população, revelando um comportamento relativamente regular e de baixa amplitude. Porém, o campo precisa ser alto para t 's maiores. Nas curvas (c) e (d) estão as soluções para o campo de controle que apresentam baixa amplitude.	61
Figura 23 – Trajetória alvo juntamente com a população controlada usando a técnica CPP. A concordância entre as curvas é muito boa. Na ampliação à esquerda vemos as populações do terceiro e quarto estados, enquanto na ampliação à direita temos somente a população do terceiro estado na região onde ocorre o máximo de população.	62
Figura 24 – Em (a) temos a população controlada com a trajetória alvo que está fracamente pontilhada, utilizando o campo de controle com amplitude reduzida da figura (c). Na parte (b) temos o campo de controle original sem a redução de amplitude (Fig. (22.a)). Na ampliação apresentada em (b), podemos analisar a diferença causada na evolução das populações vibracionais pelo campo de controle configurado constante nesse intervalo de tempo. A redução na amplitude do campo de controle gerou um erro menor do que 1% nas populações controladas.	63

- Figura 25 – Em (a) mostramos o campo elétrico escolhido para a aplicação do controle por regressão temporal (Fig. (22)), onde selecionamos $t_0^{(1)}$ para o qual temos $|\psi_0^{(1)}\rangle$. Em (b) mostramos o perfil obtido. Aplicamos novamente a técnica de regressão temporal a partir de $t_0^{(2)}$ com $|\psi_0^{(2)}\rangle$. O resultado é disposto em (c). Escolhemos esse novo perfil de campo como definitivo devido a sua baixa amplitude e o comportamento regular. Na figura (d) exibimos a população controlada com o campo em (c). 64
- Figura 26 – Em (a) temos os pulsos de laser gaussianos preparados no método STIRAP. Na figura (b) está disposto o campo de laser obtido pelo método CPP. A diferença na amplitude é considerável, porém essas curvas apresentam algumas semelhanças importantes. 65
- Figura 27 – Em (a) apresentamos a soma dos três pulsos utilizados na técnica STIRAP. Em (b) temos o envelope “resultante” calculado pelo método CPP. Note que o contorno de ambas as curvas são semelhantes. No intervalo onde ocorre a transferência de população, $3 \text{ ps} \leq t \leq 5 \text{ ps}$, a “convolução” dos pulsos gaussianos é parecido com o perfil do campo do método CPP. 66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	O Interesse em Sistemas Quânticos de Quatro Níveis	16
1.2	Objetivos e Estrutura da Dissertação	17
2	MÉTODOS DE CONTROLE DE SISTEMAS QUÂNTICOS	19
2.1	Controle Coerente	19
2.2	Controle Ótimo	20
2.3	Controle da Trajetória	22
2.4	Teoria de Pulsos π	24
2.5	Método de Passagem Adiabática Estimulada Raman - STIRAP	26
2.6	Implementações Experimentais em Controle Quântico	29
3	CONTROLE PARAMÉTRICO POR PARTES NO TEMPO	32
3.1	Hamiltoniano do Controle Paramétrico por Partes para Sis- temas com 4 Níveis	33
3.2	O Método de Controle	34
3.2.1	DIAGONALIZAÇÃO E OBTENÇÃO DO $H^{(\varepsilon)}$ DE CONTROLE	36
3.3	Considerações Finais do Capítulo	37
4	ASPECTOS DE CONTROLE DE POPULAÇÃO	39
4.1	Configurações de Controle de Transições	39
4.2	Hamiltoniano para Moléculas Diatômicas	41
4.3	Parâmetros Físicos do Radical OH	43
4.4	Considerações Finais do Capítulo	45
5	RESULTADOS	46
5.1	Objetivos	46
5.2	Controle de Transições pela Técnica de Pulsos π	46
5.3	Comparação do Controle de Pulsos π com o Método CPP	50
5.4	Vantagens do Controle CPP em Relação aos Pulsos π	53
5.5	Controle de Transferência de População usando STIRAP .	56
5.6	Comparação do método STIRAP com a técnica CPP	60
5.7	Vantagens do Controle CPP em Relação ao STIRAP	62
5.8	Considerações Finais do Capítulo	66

6	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICE A – ASSOCIAÇÃO GEOMÉTRICA ENTRE P_1 , P_3 E P_4	78
A.1	Demonstração	78
A.2	Cálculo de p_1 , p_3 e p_4	79
A.3	Equivalência entre a Projeção dos Estados de Controle e a Projeção dos Estados Iniciais	81

1 INTRODUÇÃO

O estudo do controle quântico como área dentro da mecânica quântica iniciou na década de 70, século XX, visando uma “engenharia” de sistemas microscópicos, ou seja, fazer com que um sistema quântico tenha um comportamento determinado visando os mais diversos propósitos (ver os exemplos ao longo do texto). A compreensão da estrutura interna de átomos e moléculas, bem como a interação da radiação com a matéria, constituem a base da teoria do controle de evolução quântica [1]. É importante salientar dois ingredientes básicos que foram fundamentais neste desenvolvimento: (1) o aperfeiçoamento na tecnologia de fontes de luz coerente (laser), possibilitando a geração de pulsos com duração e perfil apropriados para serem utilizados como potencial de interação aplicado no sistema quântico a ser controlado; e (2) o aprimoramento de técnicas matemáticas específicas, a partir do formalismo geral da mecânica quântica, possibilitando tratar o problema inverso para equação de Schrödinger, que é a abordagem típica em teoria de controle [2].

Os primeiros trabalhos em controle quântico visavam a manipulação de reações químicas, principalmente envolvendo dissociação molecular [3, 4]. Para tal, a fonte de laser precisa atuar como uma “tesoura óptica”, onde a frequência do laser é sintonizado na mesma frequência de uma ligação molecular específica [5]. Essa técnica, considerada inovadora para a época em que foi proposta, era denominada seleção de modos em química [6]. Entretanto, verificou-se experimentalmente que a energia do laser absorvida pelo sistema é redistribuída entre os graus de liberdade internos (modos vibracionais, rotacionais ou torcionais), dificultando o rompimento de uma ligação molecular desejada. Muitos trabalhos publicados na década de 1970 buscavam minimizar esses efeitos [5]. Isso deu então grande impulso para todo o subsequente desenvolvimento da área em anos vindouros.

Desde a obtenção de fontes de luz coerente em meados da década de 60, criadas através da emissão estimulada em cristais de rubi [7], o avanço da tecnologia em óptica quântica tem proporcionado o surgimento de novos tipos de laser. As duas principais classes de campos de radiação podem ser divididas em: feixes de onda contínua (CW - *continue wave*) [8]; e laser do tipo pulsado. Os campos de laser pulsado constituem um dos recursos tecnológicos mais importantes no desenvolvimento do controle quântico, em particular com o emprego de lasers na escala de picossegundo (10^{-12} s), amplamente utilizados nos primórdios das técnicas de controle em reações unimoleculares [9]. Posteriormente, evoluiu-se para pulsos de femtossegundo (10^{-15} s), cujo intervalo de tempo demonstrou-se ideal na condução de reações químicas, assim inaugurando a femtoquímica [10]. Recentemente, pulsos na escala de attossegundo (10^{-18} s) começam a ser utilizados experimentalmente

na manipulação do movimento eletrônico em átomos e moléculas [11].

Em termos mais técnicos, a principal característica do potencial externo aplicado ao sistema, permitindo diferentes implementações e conseqüentemente usos para o controle quântico, é a capacidade de configuração da forma e das fases relativas no domínio do tempo [1]. De fato tais propriedades combinadas a pulsos de pequena largura no domínio do tempo, permitem produzir estados com superposição e coerência quântica, que são fundamentais para controlar a dinâmica de sistemas físicos microscópicos [2].

Dois exemplos pontuais podem ilustrar como atualmente o controle quântico é efetivamente usado com os mais diversos propósitos. Recentemente, M. Hosseini e colaboradores aplicaram ideias de controle quântico no desenvolvimento de memórias ópticas de alta eficiência utilizando átomos de rubídio [12]. O grande objetivo no estudo é a criação de um componente óptico, associado a computadores quânticos, que armazene informações através de pulsos de laser ultracurtos. O campo de controle utilizado nos testes foi o laser Ti:safira na faixa dos 795 nm. Computadores quânticos funcionam a partir de portas lógicas que codificam informação baseada em propriedades físicas de sistemas microscópicos (por exemplo, medidas de probabilidade). Segundo os autores, é possível obter mais de 80% de eficiência no armazenamento óptico, mesmo havendo efeitos de decoerência. Como um segundo exemplo citamos a possibilidade de controle quântico no campo da Biologia. J. Cai, G. G. Guerresci e Hans J. Briegel investigaram o mecanismo de navegabilidade de pássaros através de suas bússolas químicas quando imersos no campo magnético da Terra [13]. Os autores comparam transições entre autoestados de spin, controlados por campos magnéticos de baixa intensidade (em aplicações de laboratório), com o processo de orientação química realizada pelos pássaros encontrando similaridades.

Enquanto uma área estabelecida, o controle quântico é um campo de estudo relativamente novo. Em particular, sua rápida expansão nos últimos trinta anos deve-se à correspondência direta entre aspectos teóricos melhor fundamentados e abordagens experimentais inovadoras [14]. Ao não se restringir apenas aos mecanismos de seleção de modos em química, a teoria de controle passou por determinadas transformações conceituais até alcançar o patamar dos dias atuais. Novos métodos teóricos passaram a considerar fenômenos de interferência e coerência quântica, entre eles os importantes controle coerente [15] e *pump-dump control* [16]. Entretanto, devido as limitações do controle coerente diante de moléculas mais complexas, outros protocolos matemáticos mais sofisticados foram elaborados.

A seguir, citamos alguns desses protocolos desenvolvidos mencionados acima. O controle ótimo baseia-se na extremização de um funcional em termos do campo elétrico do laser e a equação de Schrödinger para obter-se o valor esperado do observável a ser controlado [17]. Tal abordagem permite atingir-se um valor final desejado para o observável, mas sem impor uma evolução temporal específica para a mesma. Para este fim, tem-se o

chamado método de controle de trajetória [18]. Além disso, métodos alternativos, baseados em técnicas espectroscópicas, tem sido elaborados com a finalidade de controlar transições em sistemas de poucos níveis, como a técnica de pulsos π [19] e a passagem adiabática estimulada Ramam [20]. Cada um desses procedimentos possui vantagens e limitações, dependendo do sistema onde são aplicados. Será apresentado no próximo capítulo uma revisão com maiores detalhes sobre todas as abordagens mencionadas.

A busca por métodos de controle mais refinados, isto é, que forneçam resultados mais precisos em comparação com dados experimentais, tem se tornado objeto de estudo em inúmeras pesquisas. Partindo da estrutura conceitual do controle de trajetória, Jiusandro Kühn e Marcos G. E. da Luz desenvolveram uma técnica baseada na resolução de problemas inversos, denominado de controle paramétrico por partes [21]. Nesse método, os autores propuseram um formalismo independente do tempo, subdividindo a trajetória (definida pelo valor esperado de um observável) em pequenas janelas temporais. O objetivo é calcular diretamente os parâmetros do campo de radiação, como intensidade e fase em cada intervalo temporal, assim evitando a resolução de complexas equações diferenciais não-lineares. Posteriormente, Carvalho Rego e colaboradores mostraram que a abordagem em [21] também pode ser aplicada a sistemas dissipativos [22, 23]. Abhinav Jha, Hershel Rabitz *et. al.* realizaram um estudo baseado no controle paramétrico, utilizando a matriz densidade como base matemática [24]. Tais autores ressaltaram que a natureza não-linear das soluções obtidas para o campo elétrico ocorre devido a discretização temporal da trajetória alvo. A partir do controle paramétrico, outro modelo foi elaborado, seguindo um procedimento matemático indireto. No estudo de Guilherme J. Delben e Marcos G. E. da Luz [23], estendeu-se o método paramétrico para sistemas de múltiplos níveis.

Nesta dissertação nosso objetivo é demonstrar de forma mais concreta a grande flexibilidade e utilidade do método desenvolvido em [23]. Para tal iremos tratar o problema de controle de transições de população vibracional, utilizando quatro autoestados de energia da molécula de OH. Apresentaremos as principais motivações para a escolha de tal sistema na Seção 1.2. Aplicaremos o controle paramétrico por partes proposto por Delben e da Luz [23], que ainda não havia sido implementado em sistemas quânticos com dados reais. Iremos comparar os resultados com dois outros métodos existentes na literatura, além de analisar o efeito de duas técnicas de aperfeiçoamento dos campos calculados pelos algoritmos de controle. Nossa escolha em controlar sistemas de quatro níveis é justificada na seção a seguir.

1.1 O INTERESSE EM SISTEMAS QUÂNTICOS DE QUATRO NÍVEIS

Há vários problemas de interesse onde a implementação de controle quântico envolve poucos níveis. Em particular, aplicações físicas e tecnológicas demandam a manipulação de apenas quatro níveis. Desta forma, sistemas com $N = 4$ são um exemplo de teste para métodos de controle.

A seguir daremos um apanhado de estudos teóricos interessantes na literatura focando em quatro estados. Iniciamos com o trabalho de Nicolay V. Golubev *et. al.* [25], no qual discute-se o controle de redistribuição de carga eletrônica na molécula de ácido propílico, usando pulsos de laser de attossegundo. Os autores demonstraram que a manipulação da defasagem temporal entre pulsos gaussianos, aplicando algoritmos de otimização, pode fornecer bons resultados para o controle da dinâmica quântica de moléculas complexas, como o ácido propílico. A contribuição mais importante desse trabalho esta relacionada à utilização de pulsos de laser de attossegundo com variações de fase do tipo *chirp*, demonstrando que o controle de dois, três e até quatro níveis é possível utilizando tal técnica.

Outra análise relevante é a de A. Picón e coautores abordando o controle coerente de transições vibracionais em uma molécula apolar. Nesse trabalho é feita uma análise teórica e computacional da interação de pulsos de laser infravermelho com a molécula diatômica de hidrogênio (H_2) [26]. O objetivo é a obtenção de um campo elétrico para o controle ótimo da dissociação molecular através de transições entre os estados vibracionais. A implementação se dá via transição multifoton, isto é, múltiplos pulsos de laser com energia menor do que a frequência de ressonância entre o estado inicial e o máximo estado excitado. Os autores investigaram o controle coerente de dois e quatro estados vibracionais. Em seguida, avaliaram a qualidade do controle usando simples pulsos *chirp*¹ em comparação com um trem de pulsos sobre as populações do sistema. Verificaram que o controle é possível usando cada um desses pulsos de interação. A utilização do laser do tipo *chirp* é comum no controle de transferência de população de estados moleculares. Por exemplo, I. J Afa e C. Serrat investigaram os efeitos da excitação *chirp* no controle de transições entre quatro estados vibracionais da molécula de oxazina (utilizando o formalismo de matriz densidade). Um dos resultados de destaque desse estudo mostra a dependência direta entre a geração das populações e coerência quântica com a largura do pulso de interação [27].

Um trabalho teórico de destaque discute o controle de transparência eletromagneticamente induzida por dois campos de laser. Jianbing Qi analisou as taxas de absorção e emissão de átomos de rubídio (^{87}Rb) ultrafrios confinados em uma armadilha magneto-

¹ Esse nome é dado pelo fato da frequência do campo elétrico de controle ser semelhante ao trinar de um pássaro.

óptica (MOT²) utilizando os formalismos de função de onda e matriz densidade. Nesse estudo, comprovou-se que os campos de laser geram duas janelas de transparência, variando-se a amplitude e a frequência de dessintonia dos campos de acoplamento. Logo, pode-se controlar o índice de refração do gás através do fenômeno de interferência quântica. Uma aplicação importante para este tipo de sistema envolve o processamento de informação em computadores quânticos, isto é, aplicável na arquitetura de transistores e processadores ópticos levando em conta efeitos de transparência induzida eletromagneticamente [28]. Na mesma linha de pesquisa, Yang *et. al.* investigaram os efeitos não lineares da interação do pulso de laser em ressonância com o sistema atômico, comparando um modelo teórico via formalismo de matriz densidade com resultados experimentais [29].

Ainda relativo a átomos de rubídio ultrafrios, os pesquisadores Stowe, Pe'er e Ye realizaram experimentalmente o controle de quatro estados eletrônicos na configuração diamante com feixes de laser de femtossegundo. A técnica consistiu na aplicação de um pente de frequências ópticas, que é basicamente um campo elétrico cujo espectro é constituído por uma série de frequências discretas igualmente espaçadas [30], no controle de transições entre os níveis de energia intermediários usando dois pulsos [31]. Essa técnica tem sido aplicada também no controle da dinâmica da molécula diatômica Rb₂, com a finalidade de fotoassociar os seus átomos constituintes em um regime ultrafrio [32].

Finalizamos nossos exemplos mencionando o controle aplicado à computação quântica. Um modelo comum para quatro níveis de energia é aquele de dois *qubits*³ interagindo. Dmytro Shyshlov e colaboradores apresentam um modelo de controle de oscilações vibracionais da molécula de SCl₂ (trifosgeno), utilizando pulsos de laser defasados temporalmente. A equação de Schrödinger é resolvida numericamente para pulsos gaussianos, simulando transições entre os estados vibracionais que compõem os qubits [33]. Assim, é possível codificar operações computacionais através do controle de estados quânticos do sistema (ou pelo formalismo de matriz densidade). Considerando um trabalho que utiliza a molécula de OH, o estudo de Marius Lysebo e Leif Veseth [34] visa controlar a estrutura fina e hiperfina associada ao estado de vibração fundamental através da teoria de controle ótimo. Ao longo do trabalho, os autores discutem os critérios de convergência do método e destacam as características do campo elétrico calculado, em função dos parâmetros de otimização utilizados.

1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O objetivo da presente dissertação, como já mencionado, é aplicar o método de controle paramétrico por partes (CPP) indireto em problemas quânticos de quatro níveis.

² *Magnetic-Optical-Trap.*

³ Um *qubit* é uma unidade de informação quântica. Um estudo típico pode ser descrito por uma combinação linear de autoestados de spin $\pm 1/2$ em uma certa direção.

Pretendemos comparar os resultados obtidos pelos métodos de pulsos π e STIRAP com a técnica CPP. A finalidade é demonstrar a qualidade dessa técnica, que utiliza uma abordagem independente do tempo dentro de janelas propriamente escolhidas. Como sistema para o desenvolvimento da pesquisa consideramos o funcional hidróxido OH, que é uma base amplamente usada em setores comerciais e industriais e está presente em diversos compostos orgânicos ou inorgânicos [35, 36]. Além disso, moléculas diatômicas tem sido utilizadas para a implementação de portas lógicas em computadores quânticos [37, 38, 39]. Seleccionamos os quatro primeiros estados vibracionais do radical OH para a realização de transferência de população a partir da configuração escada, isto é, transições do estado de menor energia até atingir o estado de maior energia.

Dividimos a dissertação em seis capítulos principais, contando com a introdução, estruturadas na seguinte forma:

CAPÍTULO 2: Revisamos alguns métodos de controle de sistemas quânticos já existentes na literatura, dissertando sobre suas características e aspectos matemáticos.

CAPÍTULO 3: Discutimos a estrutura teórica do método paramétrico inverso e suas propriedades matemáticas já focadas a problemas de quatro níveis. Descrevemos os principais aspectos técnicos na obtenção de soluções do problema inverso de trajetórias quânticas para o controle de população.

CAPÍTULO 4: Recapitulamos algumas possíveis situações de transições quânticas para sistemas de quatro níveis e descrevemos o comportamento vibracional de moléculas diatômicas usando os parâmetros moleculares da função hidróxido (OH).

CAPÍTULO 5: Apresentamos os resultados de controle quântico usando pulsos π , o método STIRAP e a técnica CPP. Fazemos então uma análise comparativa entre a qualidade das soluções nas diferentes situações.

CAPÍTULO 6: O sexto e último capítulo desta dissertação está reservado a algumas considerações finais, também apontando perspectivas futuras para a continuidade do estudo.

2 MÉTODOS DE CONTROLE DE SISTEMAS QUÂNTICOS

Apresentaremos neste capítulo um apanhado dos principais métodos de controle de sistemas quânticos existentes na literatura, apontando os trabalhos mais relevantes para exemplificar o formalismo matemático proposto nessas técnicas, assim como as limitações e vantagens teóricas inerentes.

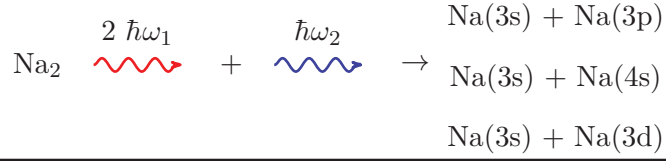
2.1 CONTROLE COERENTE

Um modelo teórico desenvolvido para controlar a dinâmica de reações químicas utilizando a propriedade de interferência quântica entre feixes de luz coerente e a matéria, é conhecido como teoria de controle coerente (CC). Essencialmente, o CC consiste na aplicação de pulsos de laser que promovam inicialmente um estado de superposição linear dos autoestados de uma molécula para obter uma reação química específica. O estado inicial excitado é conduzido sem interferência diretamente para um estado final, por exemplo, a fotodissociação molecular em vários produtos distintos [40]. Assim, apenas pulsos apropriados são aplicados ao sistema, controlando apenas o ponto de partida.

A possibilidade de quebrar ligações moleculares usando campos de radiação abriu um novo caminho para o estudo de reações químicas, antes feito somente por processos termodinâmicos ou cinéticos¹. O aspecto fundamental no CC é acoplar o comportamento ondulatório da matéria com a coerência da fonte de luz laser, induzindo interações construtivas ou destrutivas e assim criar ou inibir a formação de uma molécula. Os principais trabalhos, seguindo esta ideia, foram realizados por David J. Tannor e Stuart A. Rice, com o estudo do controle de reações químicas via evolução de pacotes de onda vibracionais [8]. Tendo em vista os bons resultados teóricos para esses sistemas, outros pesquisadores colaboraram para a sua forte disseminação, como Moshe Shapiro e Paul Brumer [40]. Isto tudo desencadeou um grande interesse da comunidade científica pelo método CC, encontrando aplicações em computação quântica [42], manipulação de pares de Cooper em uma “caixa” [43], tomografia de coerência óptica [44], etc.

Para um exemplo mais concreto, é interessante citar um trabalho relevante da fotodissociação da molécula de Na₂, feito por A. Shnitman *et. al.* [45]. O diagrama da reação química está apresentada no Esquema (1). Inicialmente a molécula encontra-se no estado fundamental, na configuração eletrônica $X^1\Sigma_g$. Um pulso de laser diodo CW de Nd-Yag com frequência $2\omega_1$ é ligado para interagir com a molécula em ressonância com

¹ Para uma melhor compreensão dos processos físico-químicos em reações químicas vide [41].

Esquema 1 Diagrama de reação química da molécula de Na₂.

dois canais de dissociação possíveis, Na(3s) + Na(3p) e Na(3s) + Na(3d). Em seguida, o segundo laser com frequência ω_2 também é acionado, que passa a interferir com o primeiro pulso de laser para produzir outro canal de dissociação denotado por Na(3s) + Na(4s), como apresentado no Esquema (1), anteriormente. Dessa forma, ajustando a superposição das fases de cada laser, é possível controlar as taxas de reação do produto final. Nesse trabalho, especificamente, os autores não utilizaram uma fonte de luz coerente, que do ponto de vista experimental torna o procedimento mais fácil de ser realizado, utilizando somente a propriedade de interferência entre os pulsos de laser e os estados eletrônicos da molécula de Na₂.

Diversos trabalhos abordando a teoria de controle coerente ilustram o sucesso desse método na manipulação de reações químicas [4, 46], fotodissociação [47, 48] e dinâmica molecular [49, 50]. Mencionamos que, além dos artigos publicados, M. Shapiro e P. Brumer elaboraram um livro descrevendo o modelo teórico do CC, as principais aplicações físicas e uma breve descrição a respeito de outros métodos de controle quântico [2].

2.2 CONTROLE ÓTIMO

O controle ótimo é outro método de controle eficiente (e matematicamente muito mais sofisticado) para o estudo de sistemas moleculares tem como objetivo a otimização do campo elétrico do laser, maximizando ou minimizando a probabilidade de uma transição, no intuito de atingir um estado alvo. Dessa forma, busca-se obter o perfil do campo elétrico que conduza a evolução temporal para um estado final desejado, em um instante de tempo t_f . Neste caso, como se dá a evolução intermediária até atingir o objetivo final, não é uma preocupação do protocolo.

Geralmente, os parâmetros ótimos obtidos por esse método fornecem pulsos de laser com a forma relativamente complexa, sendo esses parâmetros associados à amplitude e fase do campo externo interagindo com a molécula [51] ou átomo [52].

A teoria consiste na extremização do funcional \mathcal{J} , que depende do vetor de estado $|\psi(t)\rangle$, do campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ e do estado auxiliar $|\chi(t)\rangle$. Ao extremizar \mathcal{J} em relação a cada uma dessas variáveis, obtém-se as equações de controle a serem resolvidas iterativamente. A grande dificuldade está na busca pela maior rapidez na convergência das soluções, que envolve a resolução de equações diferenciais acopladas e não-lineares. Para simplificar o procedimento, novos métodos numéricos tem sido desenvolvidos, como o método *multi-grid*

[53] e gradiente conjugado [54], além do uso de algoritmos de otimização mais sofisticados como o método de Krotov [55, 56]

As equações que regem o controle ótimo serão apresentadas a seguir. A primeira expressão representa a transição alvo que desejamos maximizar durante a otimização do campo elétrico, que é dada por

$$\mathcal{J} = \langle \psi(t_f) | \mathcal{O} | \psi(t_f) \rangle \quad , \quad (2.1)$$

onde $\mathcal{O} = |\Phi\rangle \langle \Phi|$ é um observável qualquer (um projetor, por exemplo, atuando sobre o estado alvo $|\psi(t_f)\rangle$). A extremização de \mathcal{J} depende da inclusão de vínculos no sistema, que é a base da teoria de multiplicadores de Lagrange².

Um artifício matemático, que pode ser justificado fisicamente, é a designação da fluência do laser [58]. Conhecendo a energia total do laser I , mantida fixa durante a interação, adicionamos um termo denominado “penalidade” (*penalty*) [2, 46], expresso por

$$-\lambda \left[\int_{t_0}^{t_f} |\vec{\mathcal{E}}(t)|^2 dt - I \right] = 0 \quad , \quad (2.2)$$

sendo $\vec{\mathcal{E}}(t)$ o campo elétrico do laser e λ um multiplicador de Lagrange. Agora precisamos de outro vínculo, envolvendo diretamente a expressão que implementa a evolução temporal de um sistema quântico, ou seja, a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad , \quad (2.3)$$

com o Hamiltoniano $H(t) = H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$, onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo elétrico. Para impor a evolução quântica correta ao funcional, usamos o estado $|\chi(t)\rangle$ multiplicado pela Eq. (2.3). Tal estado auxiliar desempenha o papel de multiplicador de Lagrange na Eq. (2.3). A expressão completa que caracteriza o funcional \mathcal{J} é então dada por [58]:

$$\mathcal{J} = \langle \psi(t_f) | \mathcal{O} | \psi(t_f) \rangle - \lambda \left[\int_{t_0}^{t_f} |\vec{\mathcal{E}}(t)|^2 dt - I \right] - 2\Im \int_{t_0}^{t_f} \langle \chi(t) | \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right) | \psi(t) \rangle dt \quad , \quad (2.4)$$

como exigimos que a equação Schrödinger seja preenchida pelo complexo conjugado da função de onda, utilizamos a parte imaginária do funcional [58].

A solução é obtida ao extremizar o funcional, isto é, $\delta\mathcal{J} = 0$. O algoritmo para resolução desse problema consiste na proposição de uma função tentativa para o campo elétrico no Hamiltoniano $H(t)$, e com isso, calcular o vetor de estado $|\psi(t_f)\rangle$ a partir do estado inicial $|\psi(t_0)\rangle$. Em seguida, calcula-se o estado auxiliar $|\chi(t)\rangle$ e o coeficiente λ , para finalmente obter o campo elétrico otimizado $\vec{\mathcal{E}}(t_f)$, utilizando-o novamente como campo tentativa. Portanto, o procedimento reinicia para determinar os novos multiplicadores de

² Para explorar os principais conceitos atrelados à Teoria dos Multiplicadores de Lagrange aplicada à Mecânica Clássica, ver a p. 248 de Marion e Thorton [57].

Lagrange, repetindo-se iterativamente até convergir para o campo ótimo que extremiza o funcional \mathcal{J} com a precisão desejada [1].

O procedimento descrito acima foi publicado em 1988 por H. Rabitz e colaboradores [17], apresentando uma discussão detalhada a respeito da existência de soluções ótimas, as aproximações numéricas necessárias e algumas aplicações para verificação do método. Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos fazendo uso do controle ótimo, principalmente aplicada em dissociação molecular [59], isomerização das moléculas de ozônio [60] e HCN [61], na formação de condensados de Bose-Einstein em microcavidades [62] e excitações ópticas em sistemas de três níveis [63].

Desde então, diversos sistemas físicos passaram a ser investigados através do controle ótimo devido à sua estrutura matemática mais robusta [64]. Entretanto, para solucionar um sistema de equações diferenciais acopladas e obter o campo de controle, é necessária a utilização de recursos computacionais e métodos numéricos mais sofisticados para garantir que as iterações computacionais tenham convergência [65, 55].

2.3 CONTROLE DA TRAJETÓRIA

Do modelo teórico desenvolvido para o controle ótimo apresentado na seção anterior, verifica-se que o principal objetivo é calcular o campo elétrico que conduza o sistema físico até o estado alvo no instante de tempo t_f . O comportamento do sistema entre o instante inicial t_0 até t_f é completamente desconhecido, isto é, a trajetória que descreve a evolução temporal não é considerada durante o processo de otimização do funcional \mathcal{J} . Se queremos determinar ou mesmo impor a trajetória do observável, além de conhecer o campo de controle necessitaremos resolver sistemas de equações diferenciais não-lineares, aumentando assim a complexidade matemática e computacional do problema.

O controle de trajetória baseia-se, no que é conhecido na literatura, como técnica de controle inverso, cuja base matemática teve a importante contribuição dos pesquisadores G. M. Huang, Ong e colaboradores [18, 66]. A estrutura do método fundamenta-se na definição de uma trajetória alvo $\mathcal{S}(t)$ previamente escolhida, que deve coincidir com o valor esperado de um observável qualquer, dado por

$$\langle \mathcal{O} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \mathcal{O} | \psi(t) \rangle \quad . \quad (2.5)$$

O problema resume-se ao cálculo da amplitude e fase do campo elétrico do laser que conduza o comportamento do valor esperado do observável de interesse $\langle \mathcal{O} \rangle(t)$ ser igual à função $\mathcal{S}(t)$. A dependência temporal do observável pode ser estudada através de um formalismo equivalente à equação de Schrödinger (segundo a Eq. (2.3)), fornecendo as equações de movimento para os operadores físicos sem a necessidade de conhecer os

autoestados do sistema. Trata-se da representação de Heisenberg³.

As equações de movimento para o observável de interesse são obtidas ao derivar a Eq. (2.5) com relação ao tempo, combinando com a equação de Schrödinger expressa na Eq. (2.3) e seu complexo conjugado, resultando em

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathcal{O}, H_0] \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathcal{O}, \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial t} \right\rangle. \quad (2.6)$$

Por conveniência, escolhemos um campo polarizado em uma direção arbitrária (versor \hat{r}) $\vec{\mathcal{E}}(t) = \hat{r} \mathcal{E}(t)$ na mesma direção do operador momento de dipolo elétrico $\vec{\mu} = \hat{r} \mu$. Resolvendo a Eq. (2.6) previamente para o campo elétrico procurado [68], temos

$$\mathcal{E}(t) = \frac{\frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} + \left(\frac{i}{\hbar}\right) \langle \psi(t) | [\mathcal{O}, H_0] | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial t} | \psi(t) \rangle}{\left(\frac{i}{\hbar}\right) \langle \psi(t) | [\mathcal{O}, \mu] | \psi(t) \rangle}, \quad (2.7)$$

com $\mathcal{S}(t)$ satisfazendo a condição inicial $\mathcal{S}(0) = \langle \psi(0) | \mathcal{O}(0) | \psi(0) \rangle$. Os operadores entre colchetes representam uma relação de comutação, $\vec{\mu}$ é o operador momento de dipolo elétrico e H_0 o Hamiltoniano do sistema não perturbado.

A expressão (2.7) foi obtida por P. Gross e colaboradores (entre eles H. Rabitz) [18], tornando-se um dos primeiros trabalhos em controle de trajetória na literatura. As soluções analíticas para o campo elétrico são limitadas para um número restrito de potenciais, devido à sua natureza não-linear. Além disso, existem observáveis que comutam⁴ com o operador momento de dipolo elétrico, justamente no denominador da equação Eq. (2.7). Isto ocasiona divergências no campo elétrico e concomitantemente a perda do controle. Um artifício matemático para contornar parte dessa dificuldade é levar em conta as derivadas temporais em segunda ou maior ordem da Eq. (2.5), removendo algumas singularidades na solução do problema [69]. Porém, isto aumenta a ordem final da equação diferencial resultante, demandando procedimentos de solução mais complicados.

Existem diversos métodos numéricos para resolver a Eq. (2.7) e obter os parâmetros do campo de controle [70]. Sabendo que o controle da trajetória pode ser visto como um problema inverso, consequentemente temos um conjunto de soluções distintas para o campo de interação, ou seja, inúmeras configurações para o campo elétrico que implementam a mesma evolução temporal do valor esperado de um observável [21]. A multiplicidade nas soluções inversas depende da natureza da trajetória a ser controlada e dos próprios parâmetros de controle, de modo que algumas dessas soluções podem ser inapropriadas, dependendo do método empregado, conforme um estudo realizado por Hershel Rabitz *et al.* [24].

³ Nesse formalismo, os vetores de estado são estacionários, enquanto que os observáveis físicos evoluem no tempo [67].

⁴ Quando dois operadores comutam em mecânica quântica, significa que a multiplicação entre eles independe da ordem realizada, fazendo com que o comutador entre eles seja igual a zero. Quando isso ocorre, esses operadores formam um conjunto de autoestados que diagonalizam esses operadores simultaneamente [67].

2.4 TEORIA DE PULSOS π

Em sistemas físicos cujo objetivo é controlar dois níveis de energia usando pulsos de laser, é conhecido na literatura que se o sistema for isolado, a frequência de ressonância da transição promoverá a transferência completa de população do estado inicial para o estado excitado, se a integral no tempo do pulso de interação for igual a π . A área do pulso está diretamente relacionada à energia do laser. A teoria de pulsos π é baseada na condição de ressonância entre dois estados quânticos, levando à inversão total da probabilidade do sistema. A equação, extraída da referência [19], que descreve essa condição é dada por

$$A = \int_0^\tau \Omega(t) dt, \quad (2.8)$$

sendo $A = \pi$ a área do campo de interação, τ o tempo de duração total do pulso e $\Omega(t) = \mu_{nm}\mathcal{E}(t)/\hbar$ a frequência de oscilação das probabilidades do sistema, onde μ_{nm} é o momento de dipolo elétrico. O fator de forma do campo pode ser expresso como $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 g(t)$, com \mathcal{E}_0 sendo o pico de intensidade máxima do campo elétrico e $g(t)$ o envelope definido pela expressão

$$g(t) = e^{-\ln(2)\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^{2m}}. \quad (2.9)$$

Temos m como sendo o fator que determina a forma do campo de controle. Para $m = 1$, o formato do pulso é expresso por uma função gaussiana e $m \rightarrow \infty$ teremos um pulso aproximadamente quadrado. Inicialmente o método de pulsos π era aplicado especificamente em sistemas de dois níveis, pois a transição ótima entre dois estados é obtida com um pulso de área igual a π [71]. Contudo, podemos aplicar esse método em sistemas com mais níveis, utilizando a teoria de pulsos π generalizados [19].

Uma maneira de determinar a amplitude do campo elétrico que promova a transferência total de probabilidade é utilizando a seguinte relação

$$P_{n \rightarrow m}(\mathcal{E}_0) = \sin^2\left(\frac{A}{2\hbar}\right), \quad (2.10)$$

onde A é a área do pulso de laser (ver a Eq. (2.8)). Para identificar o pico de intensidade do campo elétrico ressonante (que será denominado $\mathcal{E}_{0(\text{res})}$), selecionamos o primeiro máximo da função descrita por $P_{n \rightarrow m}$, que pode ser visualizado na Fig. (1)

A excitação seletiva expressa pelas Eqs. (2.8) e (2.10) é conhecida como “teorema de área”, e pode ser aplicada no controle de sistemas multiníveis independente da forma do pulso de interação [19]. O princípio fundamental da teoria de pulsos π é a geração de uma interferência construtiva entre o estado inicial e o estado alvo para conduzir a transferência de população. Uma condição física a ser considerada é $2\pi/\omega \ll \tau$, isto é, a frequência de oscilação natural do sistema deve ser muito menor do que a largura do pulso de interação [19].

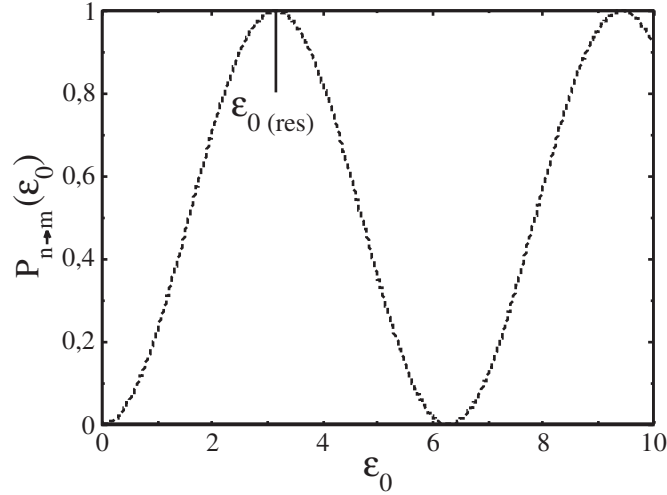


Figura 1: Probabilidade de transição $P_{n \rightarrow m}$ em função da amplitude do campo elétrico ϵ_0 . Note que a transferência de população será máxima em $\epsilon_{0(res)} \approx 3$ a.u. para um exemplo arbitrário.

É evidente a simplicidade de implementação de tal técnica, principalmente com relação a possibilidade de ajustar energia necessária para promover transições entre os estados quânticos, porém, os pulsos π são muito sensíveis aos parâmetros do campo de laser [72]. O controle por pulsos π tem sido estudado em problemas de dois níveis em um qubit [73], estudo de fenômenos quânticos em cavidades ópticas [74] e controle de inversão total de população em sistemas de dois e três níveis [75].

Para ilustrar de forma específica o uso do método de pulsos π , mencionamos o seguinte. No estudo teórico para o controle coerente de inversão de população, C. Serrat *et al.* [76] utilizaram pulsos de laser gaussianos ultracurtos, promovendo transições nível a nível entre quatro estados eletrônicos do átomo de sódio (^{23}Na). O campo de interação capaz de promover a inversão de população de cada nível foi obtido pela integração numérica de um conjunto de equações diferenciais, usando o formalismo de matriz densidade, variando a área do pulso de 0 a 4π em múltiplos de $0,01\pi$. Os autores obtiveram pulsos de área $\sqrt{3}\pi$, 2π e $\sqrt{3}\pi$ para transições do primeiro para o segundo nível, do segundo para o terceiro e do terceiro para o quarto estado de energia, respectivamente. Nas considerações finais desse trabalho, os autores apontaram os possíveis efeitos de interferência nos pulsos π devido a flutuações de energia, que podem ser simulados considerando os termos de dessintonia ou *chirp*⁵ nas equações de controle. No campo da computação quântica e controle de movimento atômico, temos o trabalho de J. Mizrahi e colaboradores [77], que analisaram aspectos teóricos e experimentais da interação entre um trem de pulsos de laser com átomos de itérbio ($^{171}\text{Yb}^+$) confinados. Os autores variaram tanto a largura temporal quanto a área dos pulsos para controlar o emaranhamento dos ions, no intuito de reduzir o

⁵ São pulsos cuja frequência do laser varia em função do tempo, fazendo com que o perfil das oscilações do campo elétrico se assemelhe ao trinar de um pássaro.

máximo de decoerência possível. Segundo os autores, os lasers do tipo *mode-locked* (modo bloqueado)⁶ são os que possuem maior eficiência para esse tipo de controle.

2.5 MÉTODO DE PASSAGEM ADIABÁTICA ESTIMULADA RAMAN - STIRAP

Introduziremos agora o controle via passagem adiabática estimulada Raman⁷ (STIRAP), que é um procedimento teórico criado para controlar a transferência de população do estado de menor energia diretamente para estados de maior energia, populando o mínimo possível os estados intermediários [20].

Para alcançar esse objetivo de controle, são utilizados pulsos de laser que interagem com o sistema físico de maneira “contra-intuitiva”, devido à ordem dos campos aplicados. Um exemplo simples, para demonstrarmos teoricamente a metodologia de tal técnica, consiste em utilizarmos um sistema de três níveis na configuração escada “ Ξ ”. Considere um pulso de laser que acopla o primeiro e o segundo estados de energia, denominado de *pump* (P). Agora, outro pulso de laser acoplando o segundo e terceiro níveis de energia, chamado de *stokes* (S). A configuração de controle está de acordo com a Fig. (2).

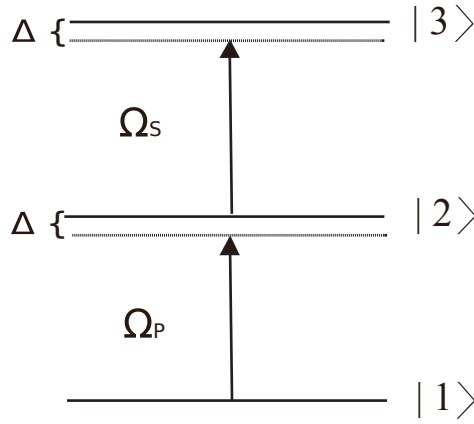


Figura 2: Diagrama de controle de um sistema de três níveis.

O parâmetro $\Delta = \omega - \omega_{nm}$ representa a dessintonia do campo de laser, onde ω e ω_{nm} são as frequências do laser e de oscilação de cada transição, respectivamente. Um procedimento teórico, geralmente adotado na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, é aplicarmos a aproximação de onda girante no Hamiltoniano de interação $U(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$ [78]. Se empregarmos a aproximação no termo oscilatório do campo elétrico $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t)$ e utilizarmos a fórmula de Euler: $2 \cos(\omega t) = \exp[i\omega t] + \exp[-i\omega t]$,

⁶ Trata-se de um sinônimo para trem de pulsos de laser, onde as fases do campo são fixas em relação a cavidade ressonante do laser.

⁷ Em inglês Stimulated Raman Adiabatic Passage - STIRAP.

podemos obter uma expressão mais simples para o campo de radiação. Na equação para o campo elétrico, vamos evidenciar a exponencial positiva e negligenciar a exponencial negativa, $2 \cos(\omega t) = \exp[i\omega t](1 + \exp[-2i\omega t]) \approx \exp[i\omega t]$, pois o segundo termo oscilará duas vezes mais rápido do que o primeiro.

Para tornar claro o ordenamento dos pulsos de laser, podemos analisar a região de sobreposição, delimitada pelo parâmetro t_s na Fig. (3). Essa região de sobreposição é importante para a transferência direta de população para o último nível de energia, pois a interação do pulso *pump* gera a superposição entre o segundo e terceiro estados antes do pulso *stokes*. Quando acoplamos o pulso *stokes*, temos a transferência direta do primeiro para o último nível, num processo conhecido como adiabático⁸, conforme as curvas de população dispostas na parte inferior da Fig. (3). Note que a população do segundo nível permaneceu inalterada, o que é conhecido na literatura como estado negro [80, 81].

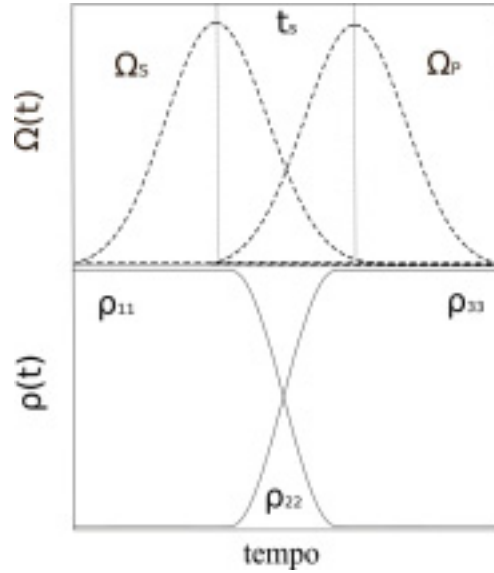


Figura 3: Pulsos de laser e população controlada usando STIRAP, onde ρ_{nn} é a população de cada nível. Notar que o pulso Ω_S , responsável por acoplar os estados 2 e 3, vem antes do pulso Ω_P , que excita os níveis 1 e 2. Note que a população ρ_{22} permaneceu inalterada.

Um dos primeiros estudos associados a transferência adiabática de população em sistemas multiníveis, teve a contribuição dos pesquisadores B. W. Shore, K. Bergmann, J. Oreg e S. Rosenwaks [20]. Uma evolução adiabática é satisfeita quando um sistema quântico, inicialmente em um autoestado do Hamiltoniano de interação, permanece nesse mesmo autoestado durante a transformação ao longo do tempo. Isso é válido para um Hamiltoniano que varia lentamente quando comparado ao tempo típico de transição entre os autoestados de controle [81].

⁸ A quantidade de trabalhos abordando a estrutura matemática do teorema adiabático é extensa. Geralmente associamos o teorema adiabático com o cálculo de fases geométricas, amplamente discutido em livros texto de Física [67, 79]

Os trabalhos que tratam do controle STIRAP, em sua grande maioria, usam como autoestados instantâneos e respectivos autovalores de energia as soluções de $H(t)$, resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo para o Hamiltoniano de controle. No entanto, existem variações onde a solução para os estados adiabáticos são obtidas numericamente [82].

Para um sistema com quatro níveis define-se três pulsos de laser rotulados por $P(t)$, $S(t)$ e $Q(t)$, onde $P(t)$ e $S(t)$ são os anteriormente definidos campos *pump* e *stokes*. O pulso $Q(t)$ acopla o terceiro e quarto estados de energia. A transferência adiabática de população, a priori, não existe em sistemas onde o número de estados é par [83]. Isso significa que estados intermediários serão populados durante a sobreposição temporal dos pulsos de laser [84]. Para minimizar esses efeitos, são utilizados de termos de dessintonia do laser, ajustes no intervalo de sobreposição temporal, e em alguns trabalhos toma-se o pulso $Q(t)$ como um parâmetro constante [84, 85].

A seguir, definimos as principais quantidades (e suas condições de restrição) utilizadas no método STIRAP para um sistema de quatro níveis

$$\tan[\Theta(t)] = \frac{P(t)}{S(t)}, \quad (2.11)$$

$$\tan[\phi(t)] = \frac{Q(t)}{S(t)}, \quad (2.12)$$

$$\Omega(t) = \sqrt{P(t)^2 + S(t)^2 + Q(t)^2}, \quad (2.13)$$

$$\left| \frac{d\Theta(t)}{dt} \right| \ll \Omega(t), \quad (2.14)$$

$$\left| \frac{d\phi(t)}{dt} \right| \ll \Omega(t), \quad (2.15)$$

$$\Omega(t)\tau > 10. \quad (2.16)$$

A variável $\Omega(t)$ expressa a frequência de oscilação efetiva do sistema, enquanto que os ângulos $\Theta(t)$ e $\phi(t)$ representam a mistura das componentes dos autoestados de controle. Os pulsos de laser expressos por $P(t)$, $S(t)$ e $Q(t)$ podem ter qualquer formato, até mesmo um envelope gaussiano conforme a Eq. (2.9). Essas expressões foram obtidas diretamente de trabalhos aplicados ao controle de problemas de quatro ou mais níveis [83, 80]. Notar que (2.14) - (2.16) são relações que tais quantidades precisam obedecer, pois a estrutura matemática do método estabeleceu-se como apresentado quando tratamos de quatro níveis.

Um dos procedimentos iniciais para a manipulação de um sistema quântico pelo método STIRAP é a escolha da configuração das transições e as populações a serem controladas. No caso de um sistema de quatro níveis na configuração escada, define-se o formato e a intensidade dos pulsos de interação ($P(t)$, $S(t)$, $Q(t)$) para calcular os ângulos de mistura $\Theta(t)$ e $\phi(t)$, apresentados pelas Eqs. (2.11) e (2.12), respectivamente. Em seguida, calcula-se a grandeza $\Omega(t)$, dado pela Eq. (2.13), e verifica-se se essa quantidade

é muito maior que o módulo da derivada temporal dos ângulos de mistura, de acordo com as Eqs. (2.14) e (2.15). Por último, a expressão (2.16) relaciona a frequência de oscilação efetiva $\Omega(t)$ com a largura temporal τ dos pulsos de laser. A quantidade numérica 10 é justificada a partir de estudos em simulações computacionais [86]. Na prática, é escolhida um termo frequência Ω_0 comum a cada um dos pulsos. Em seguida, a partir da condição (2.16), determina-se a frequência de oscilação mínima para a realização da transição alvo. No entanto, com o intuito de obter resultados melhores, tanto as frequências de oscilação quanto as larguras temporais dos pulsos podem ser ajustadas pelo experimentador.

Como exemplo de controle quântico utilizando o método STIRAP citamos o estudo de J. Zai e colaboradores [87]. Eles propõem o controle de transferência de população vibracional na molécula de hidreto de sódio (NaH). Fazendo uso de um modelo de três níveis, os autores resolvem a equação de Schrödinger para as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ e $B^1\Pi$. Cada uma dessas configurações eletrônicas descreve um estado vibracional da molécula de NaH. O objetivo é transferir a população do estado inicial $X^1\Sigma^+$ para o estado $A^1\Sigma^+$, através do nível intermediário $B^1\Pi$ na configuração lambda (Λ)⁹. A transferência de população alvo é atingida, porém verifica-se que a eficiência pode ser máxima apenas se a dessintonia do laser for ajustada.

Em relação aos aspectos experimentais da técnica STIRAP, como exemplo citamos o controle de transições eletrônicas em átomos frios de rubídio (⁸⁷Rb) vaporizados [88]. Nessa contribuição, os autores comparam o método por eles desenvolvido com uma variação denominada STIRSAP - *Stimulated Raman Shortcut-to-adiabatic Passage* - (Passagem Estimulada Ramam com Atalho para Adiabático). As implementações são praticamente idênticas, sendo que a única diferença está na forma dos pulsos de controle, que são modificadas para maximizar o comportamento adiabático das transições. Os resultados apontam uma excelente concordância dos dados experimentais com a teoria, justificando o uso desse método na área de controle de sistemas quânticos.

Além das pesquisas já mencionadas, existem muitas outras aplicações da técnica STIRAP na literatura, como o controle de emaranhamento em sistemas de *qubits* interagentes [89], em excitações de estados rovibracionais por efeito Stark [90] e na criação e transferência de coerência quântica em pontos quânticos triplos [91].

2.6 IMPLEMENTAÇÕES EXPERIMENTAIS EM CONTROLE QUÂNTICO

O crescimento da área de controle quântico nos últimos anos está associado diretamente aos avanços tecnológicos adotados em implementações experimentais. O principal

⁹ Ver a seção 4.1 do capítulo 4.

recurso a ser mencionado é a fonte de luz laser, que é responsável pela dinâmica quântica de observáveis físicos. Quanto maior for a capacidade de configuração do campo de interação, melhor será a qualidade dos resultados experimentais em relação ao objetivo de controle. Nos anos 80 já se estudava os efeitos da interação entre pulsos de femtossegundo com diferentes materiais, demonstrando-se um grande feito para esse período [92]. Atualmente, existem fontes de laser que operam na escala de attossegundo, ou seja, 10^{-18} s [93]. Portanto, a largura dos pulsos de laser são mil vezes menores na escala temporal do que os pulsos de femtossegundo. Esse novo recurso proporcionou o desenvolvimento de novas áreas de controle, como por exemplo, a manipulação do movimento eletrônico em camadas atômicas mais profundas, gerando emissões de raios-X devido as correntes criadas pelo movimento dos elétrons [11]. Outro exemplo interessante da utilização de campos de attossegundo é o controle de elétrons relativísticos em plasma em condições de vácuo [94].

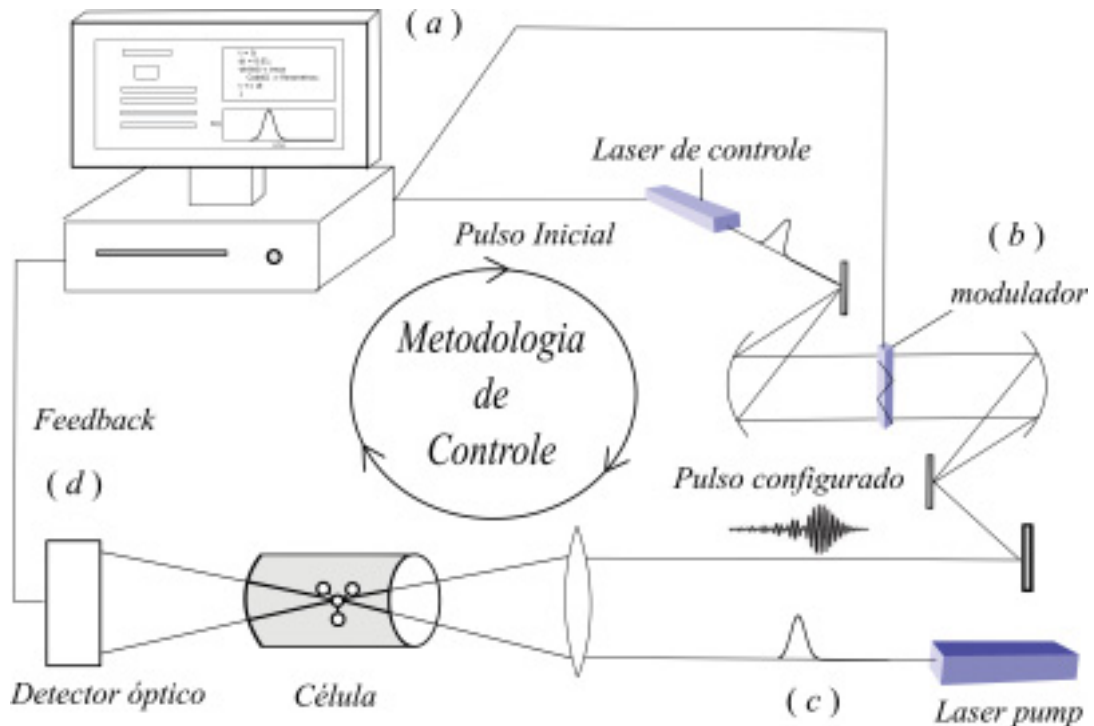


Figura 4: Apresentamos um diagrama esquemático do controle de malha fechada. (a) Inicialmente programamos o algoritmo de controle com um pulso tentativa, (b) passando por um modulador espectral que configura o pulso de controle. Em seguida, (c) o pulso pump prepara a amostra molecular para o acoplamento do pulso configurado, convergindo para a célula contendo a amostra confinada (controle com resposta) ou feixe molecular (controle inteligente). Ao final desse procedimento, (d) realiza-se medidas dos observáveis de interesse. Se o estado alvo não foi alcançado, o processo se repete até atingir o objetivo de controle final.

A metodologia de controle por malha fechada de sistemas quânticos leva em conta recursos teóricos e computacionais, trabalhando juntamente a um aparato experimental em laboratório. Podemos resumir esse protocolo em duas etapas principais: i) Aplica-se

um campo elétrico teste e realiza-se medidas para verificar se o estado alvo foi atingido. *ii)* Caso não tenha sido bem sucedido, reconfiguram-se os parâmetros do campo de interação e novamente são executadas medidas dos observáveis de interesse. Iterativamente, resolvemos o problema até atingir o estado alvo na precisão desejada e encerrando o procedimento básico. Essa técnica é a estrutura básica do algoritmo de controle denominado *closed-loop control* (controle por malha fechada), dividida em *feedback control* (controle com resposta) e *learning control* (controle inteligente) [95]. A diferença entre esses métodos está no tipo de amostragem e aparato experimental. No controle com resposta geralmente utiliza-se uma amostra confinada numa câmara sob baixa pressão, enquanto que no controle inteligente aplica-se feixes moleculares que interagem perpendicularmente ao campo de laser.

Por fim, podemos esquematizar um “típico” procedimento de controle quântico como mostrado na Fig.¹⁰ (4). O algoritmo para o modelo teórico é implementado computacionalmente (*a*) para gerar um pulso tentativa. Um modulador óptico (*b*) faz o pulso atingir a amostra molecular. Esta pode estar confinada em uma célula (*c*) sob baixa pressão ou constituir-se em um feixe molecular. A última etapa consiste na medida do observável de interesse (*d*), avaliando se o objetivo de controle foi atingido no processo. A partir do *feedback* do detector, o algoritmo calcula os novos parâmetros do campo e ajusta a forma do pulso eletromagnético, até satisfazer os critérios de qualidade do controle.

¹⁰ Adaptamos essa figura a partir das Refs. [95, 68]

3 CONTROLE PARAMÉTRICO POR PARTES NO TEMPO

O controle paramétrico por partes baseia-se na resolução de problemas inversos em controle quântico, sendo elaborado a partir de um formalismo independente do tempo e desenvolvido matematicamente por Jiusandro Kuhn e Marcos G. E. da Luz [21, 1]. A ideia fundamental da técnica consiste em discretizar a trajetória de controle, comumente definida pelo valor esperado de um obserável $\mathcal{S}(t) = \langle \Psi(t) | \mathcal{V} | \Psi(t) \rangle$, em intervalos de tempo de largura δt , e assumindo que o campo de controle é independente do tempo em cada janela δt . O controle por partes apresenta êxito ao ser aplicado em problemas de dois níveis. Contudo, torna-se muito complexo para sistemas com mais de três níveis na obtenção direta dos parâmetros do campo de interação. Visando solucionar essa questão, uma nova abordagem foi proposta por Delben e Luz [23], fornecendo uma generalização para o controle de sistemas quânticos de N níveis. Nesse caso, o cálculo dos parâmetros do laser é realizado de maneira indireta, como veremos nas próximas seções.

Suponha que dentro de uma janela temporal δt_n seja possível ajustar a intensidade e a fase do laser, e que no intervalo δt_n o potencial de interação seja $U = U_n$. Dentro dessa condição, o Hamiltoniano total do sistema será independente do tempo, com $H_n = H_0 + U_n$ para $t_{n-1} < t < t_{n-1} + \delta t_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Um exemplo genérico para uma trajetória quântica $\mathcal{S}(t)$, dividida em vários intervalos de tempo, está disposto na Fig. (5).

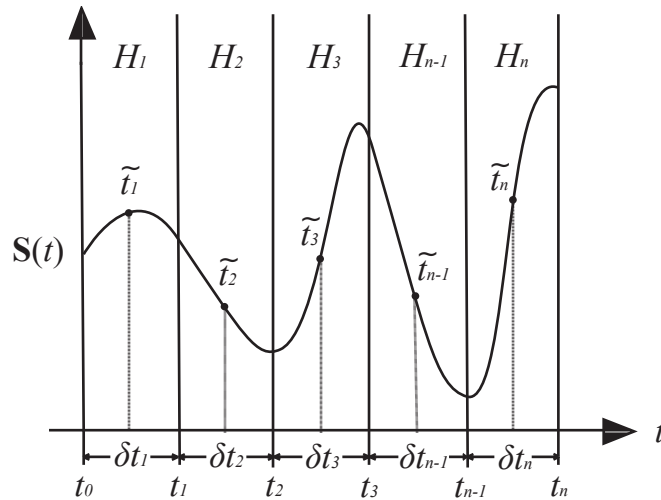


Figura 5: Discretização temporal da trajetória $\mathcal{S}(t)$ para o método paramétrico inverso.

Assumimos que o potencial possa ser alterado instantaneamente em t_n , onde $t_{n-1} < t < t_{n-1} + \delta t_n = t_n$. Em cada intervalo δt_n o vetor de estado inicial $|\Psi(t_{n-1})\rangle$ irá evoluir sob a ação do Hamiltoniano $H_n\{u_n, \varphi_n\}$ (veja a Eq. (3.2) e o parágrafo seguinte para compreender esses parâmetros). Para o instante $t = t_n$, o Hamiltoniano muda repentinamente para $H_{n+1}\{u_{n+1}, \varphi_{n+1}\}$ e então o “estado inicial” será $|\Psi(t_n)\rangle$. Podemos ilustrar graficamente esse protocolo conforme o esquema apresentado na Fig. (6).

Devemos salientar que tal técnica tem por finalidade obter os parâmetros do Hamiltoniano H_n que conduzam corretamente a evolução do estado $|\Psi(t)\rangle$. Devido a essa característica, tratamos esse método como um procedimento de controle direto e independente do tempo por partes. O método é dito paramétrico por se buscar o conjunto de parâmetros $\{u_n, \varphi_n\}$ no Hamiltoniano que permite a evolução desejada.

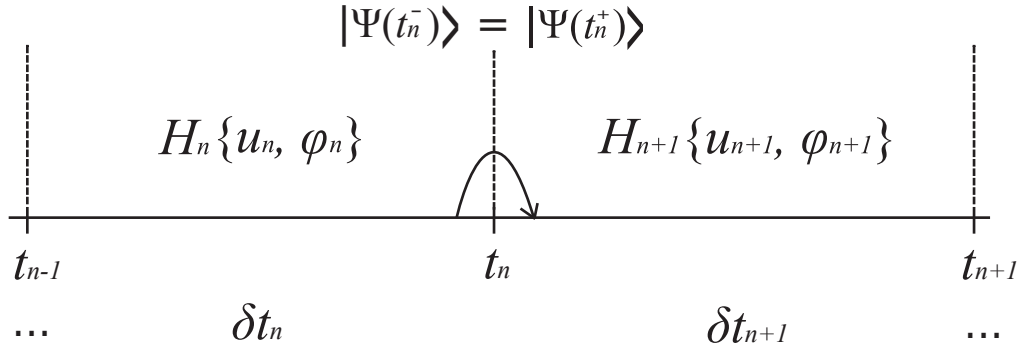


Figura 6: Considere um vetor de estado em t_{n-1} , $|\Psi(t_{n-1})\rangle$, que então evolui sob a atuação de um campo externo. O sistema tem como Hamiltoniano $H_n\{u_n, \varphi_n\}$. No próximo intervalo de tempo, a mudança instantânea do potencial nos dá o Hamiltoniano $H_{n+1}\{u_{n+1}, \varphi_{n+1}\}$. Assim, para $|\Psi(t_n^-)\rangle = |\Psi(t_n^+)\rangle$ sendo a função de onda inicial para tal intervalo $t_n < t < t_n + \delta t_{n+1} = t_{n+1}$, o processo se repete. Essa imagem foi adaptada da Ref. [1].

3.1 HAMILTONIANO DO CONTROLE PARAMÉTRICO POR PARTES PARA SISTEMAS COM 4 NÍVEIS

Como nosso interesse nesta dissertação está em sistemas de quatro níveis, já discutiremos a estrutura teórica e matemática do método paramétrico por partes indireto focando neste caso particular. Nas próximas seções o método será descrito conforme a tese [68]. Iniciaremos a apresentação do modelo teórico considerando o Hamiltoniano H_0 composto por quatro estados $\{|\varepsilon_1\rangle, |\varepsilon_2\rangle, |\varepsilon_3\rangle, |\varepsilon_4\rangle\}$, com bases representadas por

$$|\varepsilon_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varepsilon_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varepsilon_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varepsilon_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

O Hamiltoniano total do sistema, somando H_0 e o potencial U , é dado por

$$H^{(\varepsilon)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 + u_1 & u_{12}e^{-i\varphi_{12}} & u_{13}e^{-i\varphi_{13}} & u_{14}e^{-i\varphi_{14}} \\ u_{12}e^{i\varphi_{12}} & \varepsilon_2 + u_2 & u_{23}e^{-i\varphi_{23}} & u_{24}e^{-i\varphi_{24}} \\ u_{13}e^{i\varphi_{13}} & u_{23}e^{i\varphi_{23}} & \varepsilon_3 + u_3 & u_{34}e^{-i\varphi_{34}} \\ u_{14}e^{i\varphi_{14}} & u_{24}e^{i\varphi_{24}} & u_{34}e^{i\varphi_{34}} & \varepsilon_4 + u_4 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Os parâmetros do Hamiltoniano $H^{(\varepsilon)} = H_0 + U$ que desejamos controlar são os termos $\{u_{nm}, \varphi_{nm}\}$. Esses parâmetros correspondem aos elementos de matriz $U_{nm} = \langle \varepsilon_n | U | \varepsilon_m \rangle$, que é equivalente ao potencial de interação $H_{int}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$ em problemas dependentes do tempo, onde o operador $\vec{\mu}$ o momento de dipolo elétrico e $\vec{\mathcal{E}}(t)$ o campo elétrico do laser. Analisando o modelo teórico do controle paramétrico inverso, o operador $U \neq U(t)$ pode ser escrito como

$$U_{nm} = \mu_{nm} \mathcal{E} e^{-i(\theta_{nm} + \phi)} \quad \text{com} \quad (\mathcal{E} \neq \mathcal{E}(t)), \quad (3.3)$$

A conexão física entre os parâmetros matemáticos e o potencial de interação se dá identificando $u_{nm} = \mu_{nm} \mathcal{E}$, que representa o produto entre a amplitude do campo externo e o momento de dipolo elétrico entre os estados $|\varepsilon_n\rangle$ e $|\varepsilon_m\rangle$, e para $\varphi_{nm} = \theta_{nm} + \phi$ sendo a fase do campo elétrico do laser entre os estados $|\varepsilon_n\rangle$ e $|\varepsilon_m\rangle$.

Na situação mais geral não consideramos nulos os elementos u_{nn} . Entretanto, em sistemas físicos cujos estados possuem paridade definida e o potencial é ímpar, caso da aproximação dipolar, temos os elementos $u_{nn} = \langle \varepsilon_n | U | \varepsilon_n \rangle = 0$.

3.2 O MÉTODO DE CONTROLE

O principal objetivo do método paramétrico inverso é obter o Hamiltoniano de interação adequado para controlar o valor esperado de um observável físico, representado pelo operador \mathcal{V} , dentro de cada janela de tempo δt , como esquematizado na Fig. (5). Apresentaremos as etapas do método a seguir.

O vetor de estado para $t > t_0$ é obtido através da atuação do operador de evolução temporal sobre o estado $|\psi(t_0)\rangle$ (aqui o estado inicial é obviamente conhecido)

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} |\psi_0\rangle. \quad (3.4)$$

Os autoestados do Hamiltoniano $H^{(\varepsilon)}$ formam uma boa base para expandir o vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$ dentro da janela de tempo $t_0 < t < t_0 + \delta t$. Contudo, não conhecemos os autoestados de H $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle\}$, sendo devidamente determinados ao longo do procedimento de controle. Logo, a ideia é expandir $|\Psi(t)\rangle$ nos autoestados do observável \mathcal{V} $\{|v_1\rangle, |v_2\rangle, |v_3\rangle, |v_4\rangle\}$, que já são previamente conhecidos quando expandido em termos

da base de H_0 . Além disso, desejamos controlar o valor esperado desse observável, isto é, queremos que o sistema siga um comportamento pré-determinado representado por uma função $\mathcal{S}(t)$, trajetória alvo, tal que:

$$\langle \Psi(t) | \mathcal{V} | \Psi(t) \rangle = \mathcal{S}(t). \quad (3.5)$$

Para $t = \tilde{t}$, no intervalo $t_0 < \tilde{t} < t_0 + \delta t$, podemos escrever $|\Psi(\tilde{t})\rangle = \zeta_1 |v_1\rangle + \zeta_2 |v_2\rangle + \zeta_3 |v_3\rangle + \zeta_4 |v_4\rangle$, onde $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$ com $p_n = |\zeta_n|^2$ para $0 \leq p_n \leq 1$, ($n = 1, 2, 3, 4$). Agora, queremos que $\tilde{\mathcal{S}} = \langle \Psi(\tilde{t}) | \mathcal{V} | \Psi(\tilde{t}) \rangle$ coincida com a trajetória alvo no instante $t = \tilde{t}$, ou seja

$$\tilde{\mathcal{S}} = \mathcal{S}(\tilde{t}) = \langle \Psi(\tilde{t}) | \mathcal{V} | \Psi(\tilde{t}) \rangle, \quad (3.6)$$

$$\tilde{\mathcal{S}} = |\zeta_1|^2 v_1 + |\zeta_2|^2 v_2 + |\zeta_3|^2 v_3 + |\zeta_4|^2 v_4. \quad (3.7)$$

Segundo Delben e da Luz, fazendo os p_n 's assumirem valores apropriados entre 0 e 1, sempre será possível fazer o valor esperado do observável coincidir com $\tilde{\mathcal{S}}$ [68]. Um procedimento matemático útil para determinar os p_n 's que produzem $\tilde{\mathcal{S}}$ pretendido está apresentado no Apêndice A, onde é descrita a associação geométrica entre os p_n 's e novas variáveis angulares que são mais práticas em cálculos explícitos.

Para o próximo passo precisamos calcular os coeficientes de expansão que conecta os autoestados do observável \mathcal{V} com a base de H . Desprezando uma fase global arbitrária, podemos fazer isto através seguinte da parametrização (relembrando que $\{|n\rangle\}$ são os autoestados do H completo em cada janela de tempo)

$$|v_n\rangle = \sum_n \sqrt{a_n^{(v_n)}} \exp[\alpha_n^{(v_n)}] |n\rangle, \quad (3.8)$$

onde os coeficientes são ($0 \leq a_j^{(v_i)} \leq 1$) e as fases ($0 \leq \alpha_j^{(v_i)} \leq 2\pi$), definindo $a_2^{(v_i)} = 1 - a_1^{(v_i)} - a_3^{(v_i)} - a_4^{(v_i)}$, qualquer que seja i e j (para $1 \leq i, j \leq 4$). Também, precisamos escrever $|\psi(\tilde{t})\rangle$, em um instante arbitrário \tilde{t} , na base H como $|\psi(\tilde{t})\rangle = \sum_n \tilde{c}_n |n\rangle$.

Agora sabemos que

$$\zeta_n = \langle v_n | \psi(\tilde{t}) \rangle = \sum_n \tilde{c}_n \langle v_n | n \rangle. \quad (3.9)$$

Uma vez que conhecemos $|\psi_0\rangle$ e $p_n = |\zeta_n|^2$, e da relação (3.4), conseguimos determinar $a_n^{(v_n)}$ e $\alpha_n^{(v_n)}$ em (3.8). Isto nos leva a achar a matriz A_{mn} que permite a troca de base entre $\{|n\rangle\}$ e $\{|v_n\rangle\}$, ou seja,

$$|v_n\rangle = \sum_{m=1}^{m=4} A_{mn} |m\rangle. \quad (3.10)$$

Por último mencionamos que é direto associar as bases $\{|v_n\rangle\}$ e $\{|\varepsilon_n\rangle\}$ (veja a Eq.(3.1)) através da relação

$$|v_n\rangle = \sum_{m=1}^{m=4} B_{mn} |\varepsilon_m\rangle. \quad (3.11)$$

Relembramos que as matrizes A e B são unitárias¹.

A etapa final de nosso método de controle requer a obtenção de $H^{(\varepsilon)}$, o que será descrito a seguir.

3.2.1 DIAGONALIZAÇÃO E OBTENÇÃO DO $H^{(\varepsilon)}$ DE CONTROLE

Com todos os resultados anteriores podemos agora determinar o Hamiltoniano de controle. Invertendo a Eq. (3.10), determinamos os autoestados do Hamiltoniano de controle em função dos $|v_n\rangle$'s e então usando a Eq. (3.11) determinamos os $|n\rangle$'s em termos dos $|\varepsilon_n\rangle$'s. Portanto,

$$|n\rangle = \sum_{m=1}^{m=4} A_{mn}^\dagger |v_m\rangle \quad (3.12)$$

$$= \sum_{m=1}^{m=4} \sum_{k=1}^{k=4} A_{mn}^\dagger B_{km} |\varepsilon_k\rangle. \quad (3.13)$$

Para finalizar o protocolo de controle, precisamos realizar uma diagonalização inversa do Hamiltoniano² $H^{(\varepsilon)}$, no intuito de determinar o campo de laser que controla a trajetória $\mathcal{S}(\tilde{t})$. Da definição das matrizes de mudança de base, temos que

$$H^{(\varepsilon)} = B^\dagger A E^{(\varepsilon)} A^\dagger B \quad (3.14)$$

por simplicidade, definimos $M = A^\dagger B$. Assim, teremos a seguinte relação

$$H^{(\varepsilon)} = M^\dagger E^{(\varepsilon)} M. \quad (3.15)$$

A multiplicação matricial apresentada na Eq. (3.15) produzirá um sistema de N^2 equações com N^2 variáveis, de modo que, para um sistema de quatro níveis, formam-se 16 equações com 16 variáveis. Esse procedimento gera um conjunto de equações algébricas não lineares, complexas, cuja solução fornece o Hamiltoniano $H^{(\varepsilon)}$ em um único intervalo de tempo δt [23]. Matematicamente, a Eq. (3.15) representa a diagonalização inversa. A determinação dos parâmetros de controle é realizada ao multiplicarmos pela esquerda a matriz M e pela direita a matriz M^\dagger . Logo temos

$$\begin{aligned} MM^\dagger E^{(\varepsilon)} MM^\dagger &= M H^{(\varepsilon)} M^\dagger, \text{ lembrando que } MM^\dagger = I, \\ E^{(\varepsilon)} &= M H^{(\varepsilon)} M^\dagger, \end{aligned}$$

¹ A unitariedade é satisfeita quando a matriz complexa Y satisfaz a condição: $Y^\dagger Y = Y Y^\dagger = I$; onde I é a matriz identidade. Além disso, podemos afirmar que a inversa de Y é única e idêntica ao conjugado transposto dela própria: $Y^{-1} = Y^\dagger$ [67]

² Aqui o superíndice (z) é para frizar que a matriz $H^{(z)}$ está sendo calculada na base z .

que na forma matricial é representada por (relembramos que a matriz M é conhecida a partir dos resultados da seção anterior)

$$\begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{pmatrix} = M_{4 \times 4} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & u_{12}e^{-i\varphi_{12}} & u_{13}e^{-i\varphi_{13}} & u_{14}e^{-i\varphi_{14}} \\ u_{12}e^{i\varphi_{12}} & \varepsilon_2 & u_{23}e^{-i\varphi_{23}} & u_{24}e^{-i\varphi_{24}} \\ u_{13}e^{i\varphi_{13}} & u_{23}e^{i\varphi_{23}} & \varepsilon_3 & u_{34}e^{-i\varphi_{34}} \\ u_{14}e^{i\varphi_{14}} & u_{24}e^{i\varphi_{24}} & u_{34}e^{i\varphi_{34}} & \varepsilon_4 \end{pmatrix} M_{4 \times 4}^\dagger \quad (3.16)$$

Os E_n 's são os autovalores de $H^{(\varepsilon)}$, expresso pela matriz diagonal $E^{(\varepsilon)}$. Podemos reduzir o número de variáveis a serem determinadas no problema de controle através da parametrização $\varphi_{nm} = \phi$, que equivale a manter a fase do laser constante durante o controle. As múltiplas soluções para a intensidade do campo são representadas por $u_{nm} = \mu_{nm} \mathcal{E}$, sendo μ_{nm} o momento de dipolo elétrico do sistema e \mathcal{E} o campo elétrico independente do tempo por partes.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Em princípio, os autovalores do Hamiltoniano de controle não precisam ser utilizados, pois a partir desse ponto já teremos o campo elétrico de laser devidamente determinado (isto é, (u_n, ϕ_n)). A diagonalização inversa é um recurso puramente matemático, necessário no método paramétrico inverso indireto para determinar os parâmetros corretos do laser e controlar a trajetória de interesse. O algoritmo (1) abaixo é o esquema básico para o controle de qualquer trajetória definida pelo valor esperado de um observável físico.

A generalidade do método e a independência temporal por partes são as principais vantagens do mesmo, que pode ser estendido facilmente para sistemas com N maior do que quatro [23]. Existem observáveis cujos autovalores são degenerados, o que não impede a aplicação do método paramétrico inverso como descrito aqui. A única condição necessária é a existência de uma base com dimensão 4, no qual somos capazes de obter os respectivos autoestados $|v_n\rangle$. O arranjo experimental correspondente ao método compreende trens de

pulsos cuja largura esteja na mesma ordem que as janelas teóricas δt .

Algoritmo 1: PROGRAMA DE CONTROLE 4 NÍVEIS

Entrada:

Autovalores de energia do sistema: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$

Trajetória de controle: $\mathcal{S}(n \delta t)$

início

 Escrever o estado inicial $|\psi_0\rangle$ nas bases de $\{|v_n\rangle\}$ e $\{|\varepsilon_n\rangle\}$ na janela δt

 Determinar os coeficientes $a_j^{(v_i)}$ da matriz A_{nm} no intervalo δt

 Escrever a matriz de diagonalização inversa $H^{(\varepsilon)} = M^\dagger E^{(\varepsilon)} M$ no instante δt

fim
Saída:

Campo elétrico \mathcal{E} , fase ϕ e autovalores do Hamiltoniano de controle $E^{(\varepsilon)}$

4 ASPECTOS DE CONTROLE DE POPULAÇÃO

No presente capítulo trataremos das principais configurações de controle de população e as expressões matemáticas que modelam o comportamento vibracional de moléculas diatômicas. Além disso, explicaremos como são criados alguns diagramas de controle considerando quatro estados de energia, analisando os aspectos físicos relacionados a transições proibidas e intensidade do momento de dipolo elétrico. Finalizaremos o capítulo com uma abordagem matemática de um dos modelos teóricos que descrevem a formação de moléculas diatômicas, utilizando como modelo o radical OH.

4.1 CONFIGURAÇÕES DE CONTROLE DE TRANSIÇÕES

Uma abordagem eficiente para estudar transições entre os autoestados de um sistema quântico é através de diagramas de controle. Esse procedimento vai de encontro à antiga teoria quântica, no qual descrevemos a região do espaço ocupada por um elétron em um átomo e os respectivos níveis de energia [96]. Na realidade a posição ocupada pelo elétron deve ser dada por uma distribuição de probabilidade em uma determinada região do espaço e instante de tempo, obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger. Consequentemente, a noção de “posição” da partícula é diferente daquela tradicional do formalismo clássico, ou seja, descrevemos a região espacial ocupada pela partícula por um pacote de ondas centrado nessa posição [67, 79]. Desta forma, os diagramas servem para apresentar de maneira intuitiva o processo de interação do campo de radiação com os estados quânticos do sistema de interesse, sendo amplamente empregados na literatura [27, 97, 98, 99, 100].

As principais configurações são denominadas de acordo com a forma das transições e a quantidade de níveis de energia do sistema, ou seja, uma linha que conecta os autoestados geralmente representa o campo do laser, enquanto que a composição e ordem de todas as transições (linhas) determinam o nome e o tipo de configuração estabelecida. Ilustraremos essa característica com os exemplos expostos na Fig. (7).

Nessa figura, por simplicidade (e para não atrapalhar a visualização) foram omitidos os parâmetros de dessintonia do campo externo com relação ao sistema, geralmente denotado por Δ , que representa uma diferença de energia do laser por estar fora de ressonância com a transição. Outra consideração de fundamental importância é se o sistema está sofrendo efeitos de decoerência ou decaimento, onde são utilizadas setas

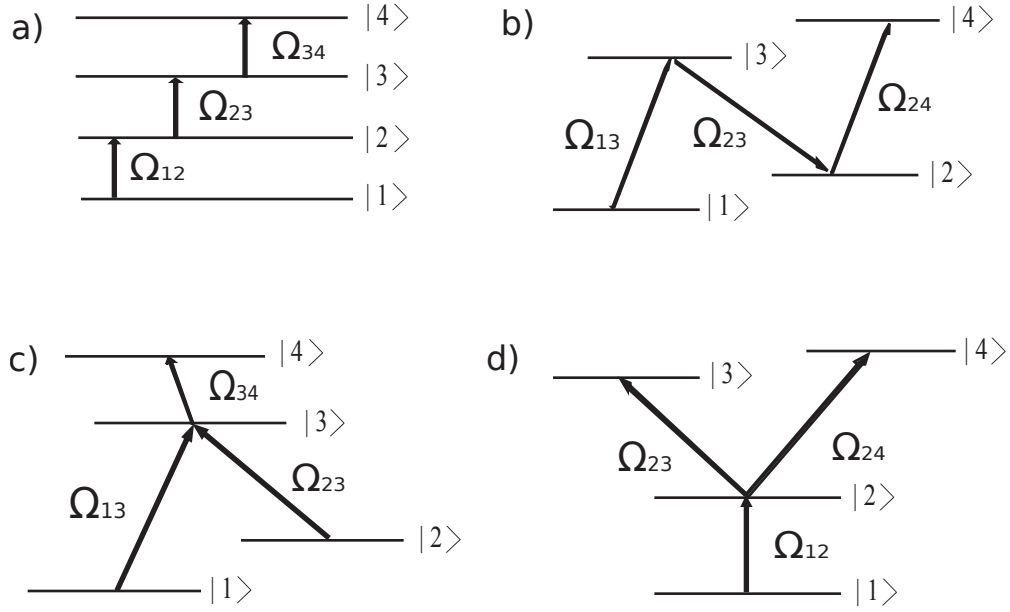


Figura 7: Exemplos de configurações mais comuns dos diagramas de controle em sistemas fechados. a) Forma escada ou cascata “ Ξ ”, b) tipo “N”, c) configuração lambda “ λ ” ou “ Λ ” e d) configuração “Y”.

indicando esses canais de perdas de energia. Contudo, se presentes, tais termos não interferem na nomenclatura ou na classificação do tipo de transição. Na Fig. (7.a) temos a representação escada ou cascata, dada pelo símbolo “ Ξ ”, que é mais comum em trabalhos que envolvem transições nível a nível entre estados vibracionais em sistemas moleculares [99, 101]. O diagrama disposto na Fig. (7.b) envolve transições entre autoestados de momento angular, como por exemplo, estados rotacionais ou de spin eletrônico [102]. A representação do tipo “N” é um exemplo mais simples, mas existem arranjos mais complexos que relacionam múltiplas transições. Temos na Fig. (7.c) a configuração lambda “ λ ” ou “ Λ ”, que ocorre em sistemas atômicos ou moleculares com mais de dois níveis, e frequente em trabalhos que usam a técnica STIRAP [85]. Por último temos o diagrama da Fig. (7.d), do tipo “Y”, que representa alguns sistemas de controle de transições eletrônicas em átomos [103].

Qual diagrama de controle o problema vai apresentar dependerá diretamente das características do operador de momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) do sistema de interesse. Utilizaremos como exemplo o diagrama apresentado na Fig. (7.a). Se as mais intensas probabilidades de uma transição forem justamente entre estados consecutivos, então a configuração de controle a ser utilizada é a “ Ξ ”. Denominamos as transições com probabilidade nula ou muito próxima de zero de transições proibidas [67], em geral emergindo devido às regras de seleção associadas as paridades dos estados quânticos. Na próxima seção veremos como esse operador é construído e as suas propriedades físicas.

Nas Eqs. (4.1) e (4.2) apresentamos a representação matricial dos quatro operadores

momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) associados as transições apresentadas na Fig. (7). Além disso, lembramos que o acoplamento do sistema quântico com o campo de interação é dado pelo Hamiltoniano $H_{int}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$. Note também que estamos utilizando a aproximação dipolar para elementos da diagonal do operador $\vec{\mu}$, isto é, supomos que $\mu_{nn} = 0$.

$$a) \vec{\mu}_{(\Xi)} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12} & 0 & 0 \\ \mu_{12} & 0 & \mu_{23} & 0 \\ 0 & \mu_{23} & 0 & \mu_{34} \\ 0 & 0 & \mu_{34} & 0 \end{pmatrix} \quad b) \vec{\mu}_{(N)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mu_{13} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{23} & \mu_{24} \\ \mu_{13} & \mu_{23} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{24} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$c) \vec{\mu}_{(\lambda)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mu_{13} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{23} & 0 \\ \mu_{13} & \mu_{23} & 0 & \mu_{34} \\ 0 & 0 & \mu_{34} & 0 \end{pmatrix} \quad d) \vec{\mu}_{(Y)} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12} & 0 & 0 \\ \mu_{12} & 0 & \mu_{23} & \mu_{24} \\ 0 & \mu_{23} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{24} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

4.2 HAMILTONIANO PARA MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Existem inúmeros modelos matemáticos na literatura capazes de descrever de forma apropriada o comportamento de uma molécula diatômica. Uma abordagem direta consiste na resolução do Hamiltoniano para um sistema de muitos corpos, constituído pelos termos de energia cinética eletrônica \mathcal{T}_e , energia cinética nuclear \mathcal{T}_p , o potencial de interação elétron-núcleo $\mathcal{V}(r)_{e,p}$, potencial de repulsão eletrônica $\mathcal{V}(r)_{e,e}$ e o termo de repulsão núcleo-núcleo $\mathcal{V}(r)_{p,p}$, levando ao Hamiltoniano total

$$H = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_p + \mathcal{V}(r)_{e,p} + \mathcal{V}(r)_{e,e} + \mathcal{V}(r)_{p,p}. \quad (4.3)$$

A resolução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano apresentado na Eq. (4.3) se torna muito complexa devido a quantidade de termos de interação, e o alto custo computacional, ao tratarmos moléculas mais complexas. Um caminho alternativo de simplificação é aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer, que faz considerações acerca da razão das massas eletrônicas e nucleares envolvidas. Os elétrons são muitos mais “leves” e movem-se muito mais rapidamente do que o núcleo, portanto podemos separar o Hamiltoniano total numa parte eletrônica e outra nuclear [96]. A partir dessa consideração, desprezamos o termo de energia cinética nuclear e assumimos os núcleos fixos, simplificando os termos de interação elétron - núcleo.

No caso de moléculas diatômicas, as configurações eletrônicas associadas à distância média entre os átomos constituintes podem ser descritas por um potencial que expresse as variações da distância interatômica. Para o regime de baixas energias, um bom modelo é o potencial do oscilador harmônico quântico. Contudo, dados espectroscópicos vibracionais indicam que a dinâmica oscilatória é anarmônica quando analisamos estados de energia excitados, principalmente nas proximidades da dissociação molecular [41]. O potencial

proposto por Philip M. Morse no ano de 1929 apresenta as propriedades mínimas necessárias para representar o comportamento anarmônico desse sistema [104].

O potencial Morse é dado por

$$V(r) = V_0 \left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right), \quad (4.4)$$

de modo que a molécula diatômica possui estados ligados uma vez que V assume valores negativos. Note que $V = -V_0$ para $r = r_0$, com r_0 sendo a distância interatômica de equilíbrio e o parâmetro α equivalente a constante elástica de um sistema massa-mola clássico. Um exemplo gráfico está apresentado na Fig. (8). Um ponto importante é o fato desse potencial ser adequado para qualquer molécula diatômica, sendo necessário conhecer somente os parâmetros moleculares (r_0, α, V_0) do caso específico. Note que aqui não estamos considerando a parte angular. Logo a dinâmica rotacional de moléculas diatômicas não será contemplada nesta dissertação.

A equação de Schrödinger independente do tempo para o potencial definido pela Eq. (4.4), é expressa por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mathbb{J}_0} \frac{d^2}{dr^2} + V_0 \left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right) \right] \xi(r) = \varepsilon \xi(r), \quad (4.5)$$

onde \hbar é a constante de Planck e \mathbb{J}_0 é a massa reduzida do sistema. Resolvendo analiticamente a Eq. (4.5) obtemos as autofunções e os autovalores de energia vibracionais, apresentados a seguir

$$\varepsilon_n = -V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4V_0} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (4.6)$$

$$\xi_n(r) = \left(\frac{\alpha}{N_{nn}} \right)^{1/2} e^{-\lambda e^{-\alpha(r-r_0)}} \left[2\lambda e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^{(\lambda-n-1/2)} \mathcal{L}_n^{2\lambda-2n-1} \left(2\lambda e^{-\alpha(r-r_0)} \right). \quad (4.7)$$

Aqui $\lambda = (2\mathbb{J}_0 V_0 / \alpha^2 \hbar^2)^{1/2}$, N_{nn} é a constante de normalização, $\omega = (\alpha^2 V_0 / \mathbb{J}_0)^{1/2}$ é a frequência angular de vibração e a função $\mathcal{L}_m^k(z)$ representa os polinômios associados de Laguerre [105].

Podemos extrair todas as informações físicas do Hamiltoniano molecular a partir das soluções obtidas para o potencial Morse, apresentadas nas Eqs. (4.6) e (4.7). Para a realização do controle quântico de moléculas diatômicas, precisamos determinar o operador responsável pelo acoplamento do campo externo com o sistema. Trata-se do operador momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) e desejamos determinar os respectivos elementos de matriz, definido por

$$\mu_{nm} = e \langle \xi_n | r | \xi_m \rangle, \quad (4.8)$$

$$= e \int_{-\infty}^{\infty} \xi_n^*(r) r \xi_m(r) dr, \quad (4.9)$$

$$= \frac{\alpha e}{\mathbb{J}_0(\varepsilon_m - \varepsilon_n)} \left[\left(\lambda - n - \frac{1}{2} \right) \left(\lambda - m - \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2} \left(\frac{m! \Gamma(2\lambda - m)}{n! \Gamma(2\lambda - n)} \right)^{1/2}, \quad (4.10)$$

no qual a constante e corresponde a carga elétrica elementar e $\Gamma(z)$ é a função gamma [105]. O cálculo dos elementos de μ_{nm} é realizado ao inserirmos a relação de completeza¹ na Eq. (4.8), e em seguida pela integração direta da Eq. (4.9) utilizando a autofunção definida pela Eq. (4.7). A solução analítica para os elementos de matriz de dipolo elétrico resulta na Eq. (4.10).

4.3 PARÂMETROS FÍSICOS DO RADICAL OH

Determinamos na Seção 4.2 as expressões que servirão de base para o controle de transições vibracionais de moléculas diatômicas. Os parâmetros moleculares do radical OH foram obtidos a partir do trabalho de Sugimori *et. al.* [72]. Temos o valor da constante de interação mecânica (equivalente a constante elástica em uma mola) do potencial Morse $\alpha = 1,3730$ a.u., a distância de equilíbrio interatômica $r_0 = 1,7823$ a.u. e a massa reduzida $\mu_0 = 1728$ a.u.. A energia de ligação molecular do radical hidróxido é $V_0 = -0,1703$ a.u.. Quaisquer outras quantidades (menos tempo) estão em unidades atômicas. portanto, $\hbar = e = 1$ a.u.. Se substituirmos todas essas constantes no potencial Morse, expresso pela Eq. (4.4), temos a curva de energia da Fig. (8).

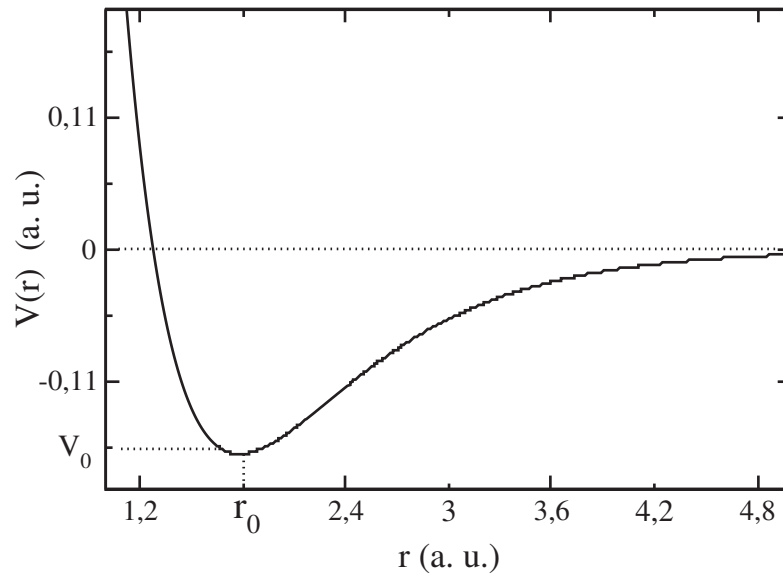


Figura 8: Curva de energia potencial usando o modelo de Morse para a molécula de OH.

Alguns aspectos importantes a respeito da curva de potencial apresentada na Fig. (8) podem ser destacados. Observamos que a energia de ligação vai tendendo assintoticamente para zero quando $r \rightarrow \infty$, devido ao afastamento do átomo de Hidrogênio. Na região próxima da distância de equilíbrio r_0 o sistema oscila de maneira semelhante a um oscilador

¹ Nesse caso, utilizamos a identidade na base contínua $|r\rangle$, expresso por $\mathbb{1} = \int_{-\infty}^{\infty} |r\rangle \langle r| dr$ para a autofunção $\xi_n(r) = \langle r|\xi_n\rangle$ [79].

harmônico clássico. Por final, o potencial Morse independe do tipo de formação molecular ou ligação atômica, assim sendo um modelo mais genérico possível para descrever oscilações anarmônicas associadas a moléculas diatômicas [36].

Ao todo temos dezoito estados vibracionais para o radical OH, partindo do nível $n = 0$ até $n = 17$, cujos autovalores de energia estão organizados segundo a Tab. (1). Contudo, definimos a convenção de que o estado fundamental será $|1\rangle$ ao invés de $|0\rangle$. Esses dados foram obtidos a partir da Eq. (4.6) usando os parâmetros moleculares estabelecidos para essa molécula.

Tabela 1: *Autovalores de energia da molécula de OH.*

n	ε_n (a.u.)	n	ε_n (a.u.)
1	0,0095017240	10	0,1338954497
2	0,0276869736	11	0,1422623191
3	0,0447812921	12	0,1495382574
4	0,0607846795	13	0,1557232645
5	0,0756971356	14	0,1608173405
6	0,0895186607	15	0,1648204854
7	0,1022492547	16	0,1677326991
8	0,1138889175	17	0,1695539817
9	0,1244376492	18	0,1702843332

As respectivas intensidades dos elementos de dipolo elétrico, utilizando a Eq. (4.10), está apresentada na Tab. (2).

Tabela 2: *Elementos de matriz do operador de dipolo elétrico para a regra de seleção ± 1 .*

$n, n + 1$	$\mu_{n,n+1}$ (a.u.)	$n, n + 1$	$\mu_{n,n+1}$ (a.u.)
1, 2	0,1242	10, 11	0,4565
2, 3	0,1783	11, 12	0,4882
3, 4	0,2217	12, 13	0,5202
4, 5	0,2600	13, 14	0,5524
5, 6	0,2954	14, 15	0,5844
6, 7	0,3290	15, 16	0,6144
7, 8	0,3616	16, 17	0,6321
8, 9	0,3934	17, 18	0,4669
9, 10	0,4250		

Realizaremos o controle dos quatro primeiros estados vibracionais da molécula de OH através da configuração escada “ Ξ ”, pois as transições nível a nível são as mais significativas nesse sistema, como discutimos na Seção 4.1. Não adicionamos na Tab. (2) todas as transições permitidas, pois a intensidade desses elementos são cerca de dez ou cem vezes menores.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Conhecendo-se os parâmetros de intensidade e fase do campo de laser, e também como é gerado o seu acoplamento com o sistema de interesse (momento de dipolo elétrico), definimos o sistema quântico que desejamos controlar nesta dissertação. Existem diversas formas de descrever uma molécula diatômica, mas preferimos o modelo de potencial Morse aplicado à molécula de OH, por representar com grande precisão o comportamento anarmônico do espectro de energia. Direcionamos nosso estudo aos modos vibracionais desse radical, visando controlar transições entre os quatro primeiros autoestados de energia. Os resultados associados a esse controle serão apresentados no próximo capítulo.

5 RESULTADOS

Apesar de ser a estrutura molecular mais simples, moléculas diatômicas também exibem um considerável nível de complexidade em relação aos graus de liberdade eletrônicos, rotacionais e vibracionais [41]. Trabalhos em controle quântico de sistemas moleculares podem considerar tais graus de liberdade separadamente ou simultaneamente, dependendo do objetivo da pesquisa e a completude do modelo teórico [106, 107, 108]. Aqui iremos descrever o controle quântico de quatro níveis vibracionais da molécula OH, comparando três métodos distintos, pulsos π , STIRAP e o nosso Controle Paramétrico por Partes (CPP).

5.1 OBJETIVOS

Apresentamos no capítulo introdutório a notável variedade de métodos que existem na literatura para a realização do controle de sistemas quânticos. Atualmente, uma das técnicas de maior destaque e amplamente utilizada é o Controle Ótimo (CO). Entretanto, no CO é necessário resolver equações diferenciais com hamiltonianos dependentes do tempo, visando a otimização do campo elétrico que implementa o estado alvo.

Dessa forma, a presente dissertação traz a aplicação do método CPP para controlar quatro níveis vibracionais do radical OH, com a finalidade de apresentar uma alternativa ao CO, possuindo uma estrutura teórica e conceitual mais simples e muito eficaz, exibindo grande potencial para a implementação de algoritmos de *closed loop learning* ou *feedback control*.

Nas próximas seções vamos comparar as populações obtidas pela técnica de pulsos π e STIRAP, apontando as respectivas limitações e os aspectos gerais em relação ao método de CPP. Primeiramente definiremos a transição alvo a ser atingida em cada um dos métodos. Em seguida, preparamos o Hamiltoniano com os termos de interação do campo (somente nos métodos STIRAP e de pulsos π) para calcular as populações controladas. A partir desse resultado, confrontamos as populações e os respectivos campos de laser.

5.2 CONTROLE DE TRANSIÇÕES PELA TÉCNICA DE PULSOS π

Vamos definir como objetivo o controle de transições nível a nível, a partir do estado fundamental até atingir o estado de maior energia. Esse tipo de problema é conhecido na literatura como configuração escada “ Ξ ”, discutida previamente na Seção 4.1. Portanto,

desejamos fazer a transferência total de população para o quarto nível vibracional, conforme as curvas indicada na Fig. (9), onde $\rho_{nn} = |c_n(t)|^2$. A trajetória alvo apresentada na Fig.

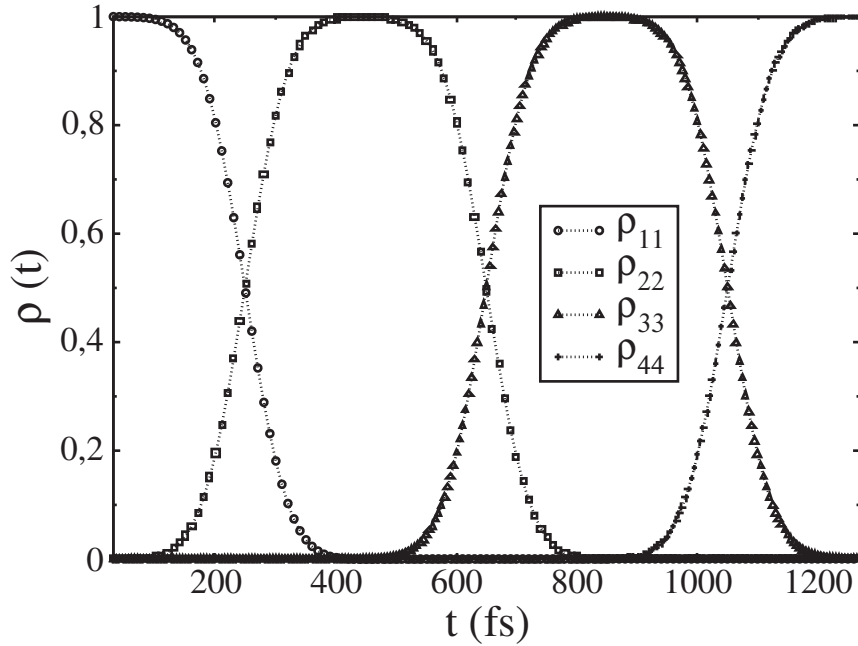


Figura 9: Transições de população vibracional alvo que desejamos controlar. Ao longo do tempo as transições se dão de forma sucessiva entre os níveis. Assim, o perfil populacional em cada nível é dado por $\rho_{nn}(t)$.

(9) é definida pelas expressões

$$\rho_{nn}(t) = \cos^2(\pi t/2\sigma), \quad (5.1)$$

$$\rho_{n+1,n+1}(t) = 1 - \rho_{nn}(t), \quad (5.2)$$

onde $\sigma = 450$ é o intervalo total da transição de cada nível. De acordo com as Eqs. (5.12), as probabilidades são transferidas nível a nível, sem popular níveis superiores. Portanto, temos $\rho_{nn} = 1$ em $t = (n - 1)\sigma$ fs para $n = 1, 2, 3, 4$.

O Hamiltoniano $H(t)$ de controle (usando $\vec{\mu}$ em (a) da equação (4.1)) é definido por:

$$H(t) = H_0 + U(t), \quad (5.3)$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

$$U(t) = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{12}(t) \cos(\omega_{21}t) & 0 & 0 \\ \Omega_{12}(t) \cos(\omega_{21}t) & 0 & \Omega_{23}(t) \cos(\omega_{23}t) & 0 \\ 0 & \Omega_{23}(t) \cos(\omega_{23}t) & 0 & \Omega_{34}(t) \cos(\omega_{34}t) \\ 0 & 0 & \Omega_{34}(t) \cos(\omega_{34}t) & 0 \end{pmatrix},$$

(5.5)

onde escolhemos $\tau = 750 \text{ fs}$ para a largura do pulso. As frequências de oscilação do campo de controle associadas a cada transição vibracional são representadas por ($\hbar = 1$)

$$\Omega_{12}(t) = -(\mu_{12} \mathcal{E}_0^{(12)}) g(t), \quad (5.6)$$

$$\Omega_{23}(t) = -(\mu_{23} \mathcal{E}_0^{(23)}) g(t), \quad (5.7)$$

$$\Omega_{34}(t) = -(\mu_{34} \mathcal{E}_0^{(34)}) g(t), \quad (5.8)$$

onde t_0 é o centro temporal, $g(t) = \exp[-\ln[2]((t - t_0)/\tau)^2]$ o envelope gaussiano¹ e $\mathcal{E}_0^{(12)} = 15,84 \text{ a.u.}$, $\mathcal{E}_0^{(23)} = 11,03 \text{ a.u.}$ e $\mathcal{E}_0^{(34)} = 8,87 \text{ a.u.}$ são os picos de intensidade máxima do campo elétrico. A variável ω_{ji} é a frequência do laser em ressonância com o sistema, o Hamiltoniano molecular H_0 com autovalores de cada nível em unidades atômicas: $\varepsilon_1 = 0,00950172 \text{ a.u.}$, $\varepsilon_2 = 0,02768697 \text{ a.u.}$, $\varepsilon_3 = 0,04478129 \text{ a.u.}$ e $\varepsilon_4 = 0,06078467 \text{ a.u.}$, conforme a Tab. (1). Os resultados associados ao campo de controle estarão em unidades atômicas, exceto o tempo que permanecerá em unidades do S.I. As intensidades do momento de dipolo elétrico para as transições são, respectivamente: $\mu_{12} = 0,1242 \text{ a.u.}$, $\mu_{23} = 0,1783 \text{ a.u.}$ e $\mu_{34} = 0,2217 \text{ a.u.}$ de acordo com a Tab. (2).

Utilizando o Hamiltoniano $H(t)$, resolvemos numericamente (método de Runge-Kutta de quarta ordem) a equação de Schrödinger dependente do tempo com a aproximação de onda girante [78], onde empregamos o método de pulsos π . Na Fig. (10.a) estão dispostos os três pulsos de controle, sendo a curva tracejada representando o pulso $\Omega_{12}(t)$ com o centro temporal em $t_0 = 250 \text{ fs}$, o segundo pulso $\Omega_{23}(t)$ ponto-tracejado em $t_0 = 650 \text{ fs}$ e o terceiro e último pulso pontilhado $\Omega_{34}(t)$ em $t_0 = 1050 \text{ fs}$. Na Fig. (10.b) temos a intensidade do campo elétrico em unidades atômicas.

O método de pulsos π pode ser considerado como uma técnica “aproximada” quando aplicada para sistemas com mais de dois níveis². A transferência de população total entre os níveis só ocorre se ajustarmos a amplitude do campo elétrico nos pulsos de interação, o que do ponto de vista teórico não é difícil de ser implementado. Se não levarmos em conta esses ajustes, as populações vão evoluir diferentemente da trajetória alvo e o objetivo de controle não será alcançado. Isso ocorre devido à condição de ressonância não ter sido completamente satisfeita. Então, na teoria de pulsos π , utilizamos a Eq. (5.6) para obtermos as transições desejadas.

Na Fig. (11) temos o resultado do controle de população usando pulsos de área diferente de π . As curvas fracamente pontilhadas representam as populações alvo, que não foram devidamente atingidas usando esses pulsos. Podemos observar que a transferência ineficiente de população se propaga para todas as transições subsequentes nos níveis

¹ Pulso gaussiano obtido dos trabalhos [109, 110].

² Até mesmo para sistema de dois níveis já existem aproximações no teorema de área ao analisar determinados problemas de controle [111].

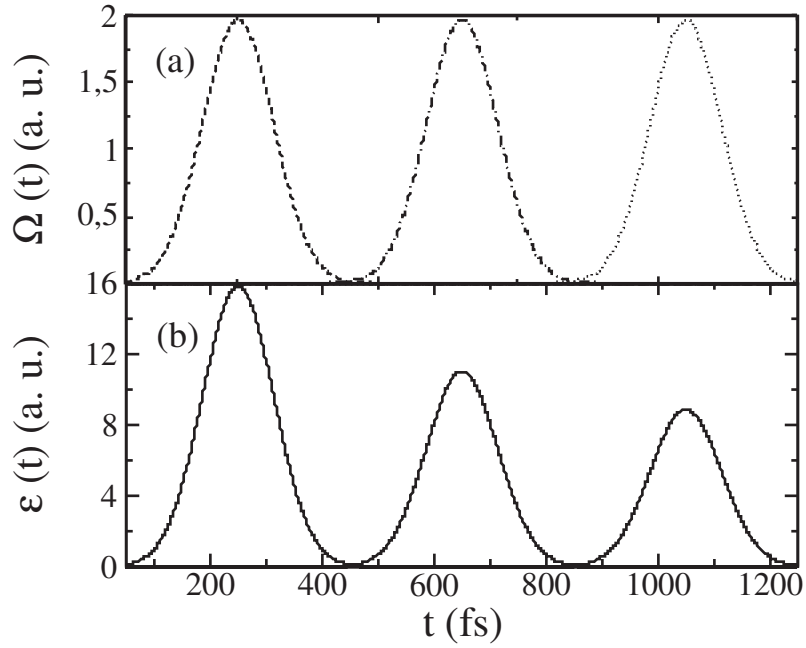


Figura 10: Em (a) tem-se a frequência de oscilação do sistema $\Omega(t)$ e em (b) campo elétrico $\epsilon(t)$ para o controle de população pelo método de pulsos π . A curva tracejada equivale ao pulso $\Omega_{12}(t)$ e está centrada temporalmente em $t_0 = 250$ fs, o segundo pulso $\Omega_{23}(t)$ é dado pela curva ponto-tracejada e localiza-se em $t_0 = 650$ fs e o terceiro e último pulso expresso por uma linha pontilhada é $\Omega_{34}(t)$ com o centro temporal no instante $t_0 = 1050$ fs.

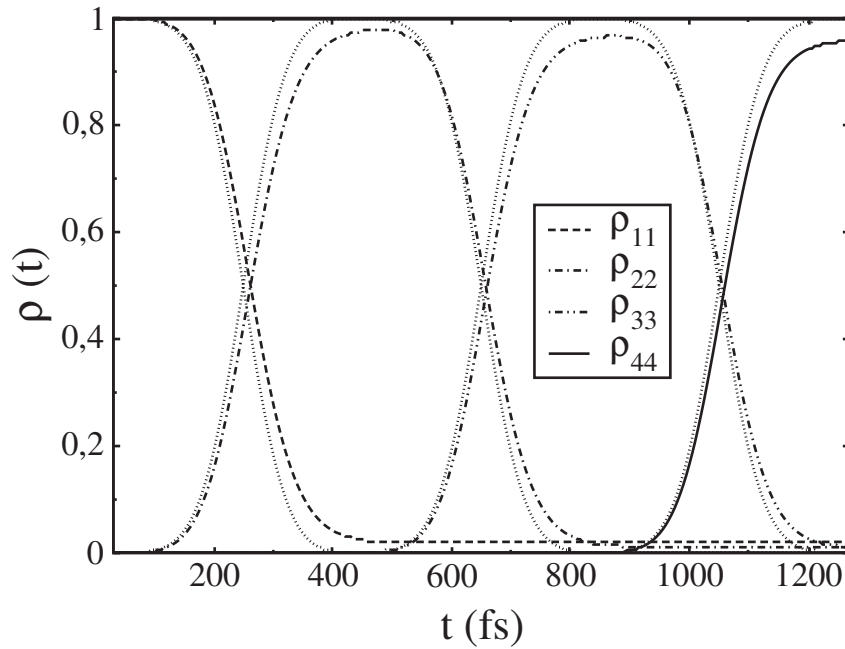


Figura 11: Curvas de população usando pulsos com área aproximadamente π . As populações alvo estão representadas pelas linhas fracamente pontilhadas. Não há perfeita coincidência nesse caso.

superiores, de modo que a população do estado quatro não se torna máxima (100%) em 1200 fs . Configurando um pulso com a área igual a π (isto é, determinando o respetivo campo elétrico ressonante), temos a transferência completa de população para cada uma das transições vibracionais como visto na Fig. (12). Note a grande coincidência das populações com a trajetória alvo.

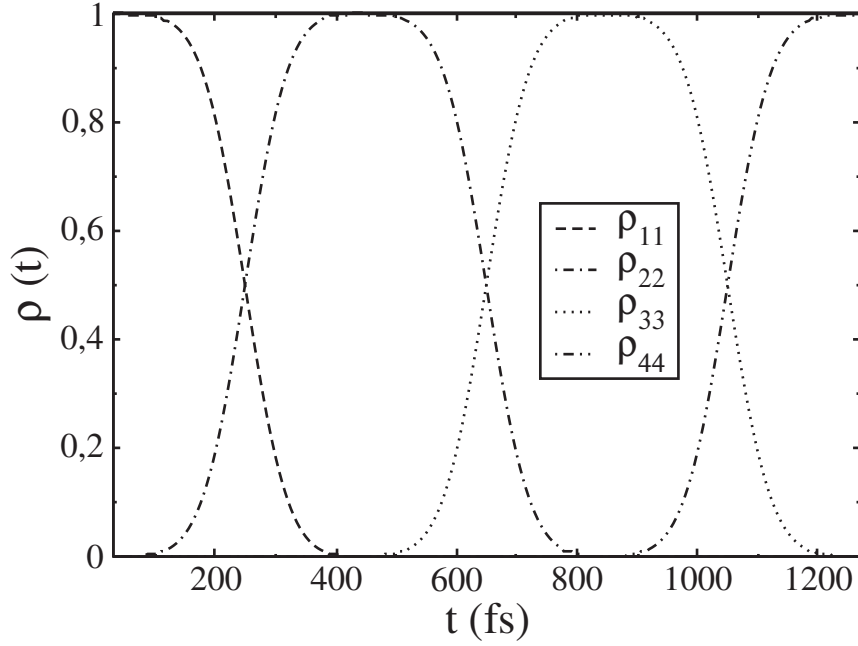


Figura 12: População vibracional com pulsos de área igual a π . Aqui a qualidade do controle é muito boa.

5.3 COMPARAÇÃO DO CONTROLE DE PULSOS π COM O MÉTODO CPP

No Capítulo 3 apresentamos a estrutura lógica do método CPP para um sistema de quatro níveis, onde foram apontados os principais parâmetros necessários para aplicação do método. A seguir, um resumo dos parâmetros de controle fundamentais na técnica CPP:

- Populações do estado inicial: $b_1^{(0)}$, $b_2^{(0)}$, $b_3^{(0)}$, $b_4^{(0)}$.
- Fases relativas do estado inicial: $\beta_1^{(0)}$, $\beta_3^{(0)}$, $\beta_4^{(0)}$.
- Autovalores de Energia: ε_1 , ε_2 , ε_3 , ε_4 .
- Momento de dipolo elétrico vibracional: μ_{12} , μ_{23} , μ_{34} .

Para os autovalores de energia vibracionais, momento de dipolo elétrico e população do estado inicial do radical OH utilizamos exatamente os mesmos valores empregados no método de pulsos π , de acordo com a Seção 5.2. Conhecendo-se a natureza inversa do método CPP, escolhemos como trajetória alvo as curvas de população da Fig. (9). Obviamente que estas são exatamente as curvas alvo estipuladas para controle quântico utilizando o método de pulsos π . Por último fixamos as populações do estado inicial por $b_1^{(0)} = 1$, $b_2^{(0)} = b_3^{(0)} = b_4^{(0)} = 0$, e as fases relativas por $\beta_1^{(0)} = \beta_3^{(0)} = \beta_4^{(0)} = 0$. Quando apresentamos o protocolo de controle no Capítulo 3, tínhamos a liberdade de calcular tanto o campo elétrico quanto a fase do laser. Entretanto, fixamos a fase em $\phi = \pi$ para todos os resultados das próximas seções, com a finalidade de facilitar a determinação numérica do perfil do campo de laser.

Da mesma forma que no método de pulsos π , apresentaremos os resultados associados ao campo de controle em unidades atômicas (a.u.). Segundo o modelo teórico apresentado no método CPP, devemos discretizar o Hamiltoniano de interação e a trajetória alvo em janelas de controle com largura δt . Teoricamente, o método permite que essas janelas sejam do tamanho que desejarmos para que o controle seja o melhor possível. Fixamos o número total de intervalos temporais 130. Isso significa que haverá 130 pulsos

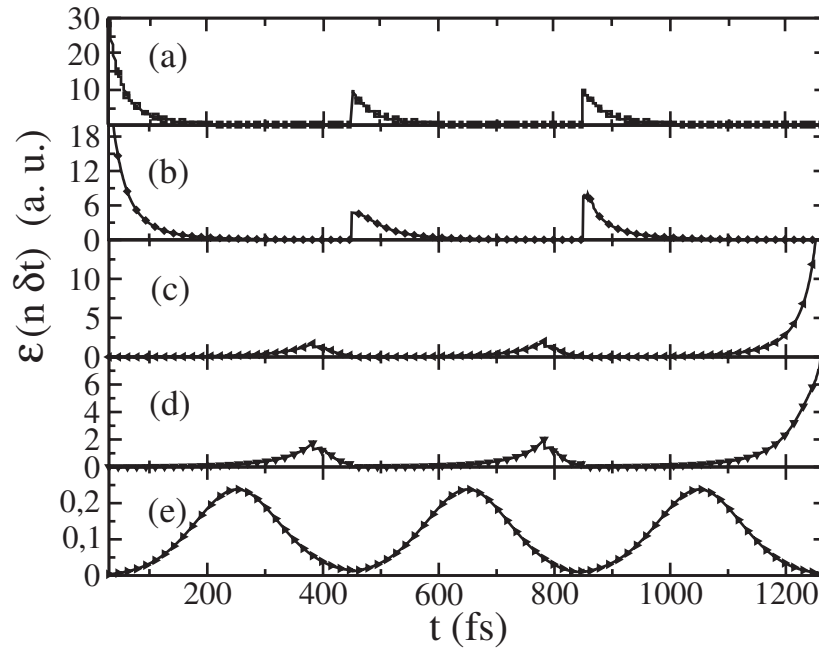


Figura 13: *Diferentes soluções para o campo elétrico obtidas na técnica CPP para a mesma trajetória alvo controlada pelo método de pulsos π .*

de laser de $\delta t = 10$ fs que controlará a trajetória prescrita no protocolo de controle. Atualmente já existem alguns tipos de laser pulsado capazes de produzir trens de pulsos da ordem de 10 fs, como o trabalho desenvolvido por Diddams *et. al.* para um laser de Ti-Safira de 90 MHz [112]. Na Fig. (13) escolhemos cinco soluções para o campo elétrico

ao longo do tempo. Os perfis apresentados nas Figs. (13.a) e (13.b) são semelhantes, mas diferem na intensidade global (pico de maior intensidade) do campo. São evidentes as descontinuidades nas regiões de $t \approx 450 \text{ fs}$ e $t \approx 850 \text{ fs}$, cujas soluções indicam a sensibilidade do campo onde a transferência de população entre os níveis é máxima (veja a Fig. (9)). Os resultados obtidos nas Figs. (13.c) e Fig. (13.d) possuem a intensidade global menor do que as soluções em (13.a) e (13.b), demonstrando um comportamento mais regular na região de transferência de população. No entanto, nos instantes finais ($t > 1100 \text{ fs}$) vemos o aumento acentuado na intensidade em ambas, sem divergência, onde ocorre a transição para o máximo estado excitado. Uma quinta solução disposta na Fig. (13.e). Comparada aos resultados anteriores, é o melhor campo de controle deste conjunto. As oscilações regulares e a baixa amplitude apontam para um perfil de laser que seria apropriado para ser utilizada em laboratório [68].

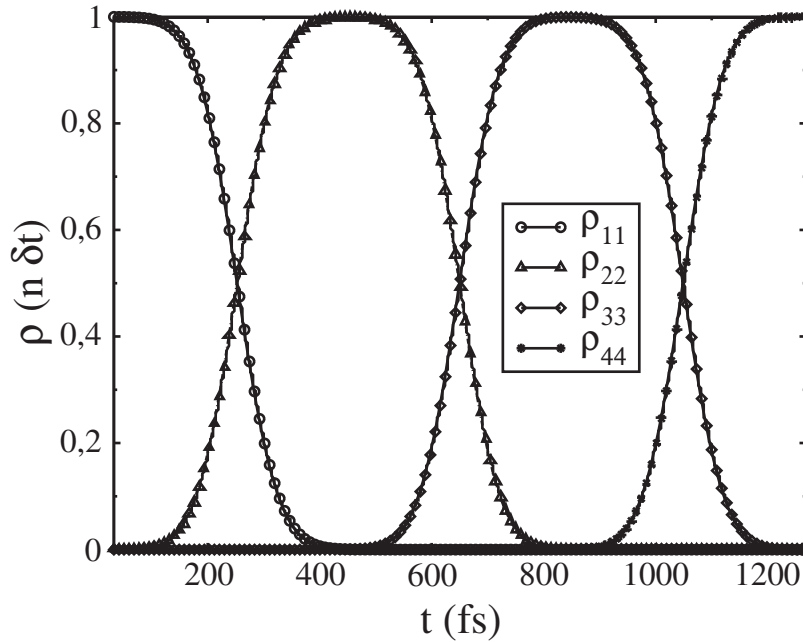


Figura 14: Curvas de população obtidas pela técnica CPP juntamente com a trajetória alvo. Note a grande concordância entre elas.

As respectivas populações controladas juntamente a trajetória alvo estão indicadas na Fig. (14), cujo comportamento é praticamente idêntico para todos os campos de laser apresentados na Fig. (13).

A transferência de população para o quarto estado foi completamente atingida nas proximidades dos 1300 fs , sem a necessidade de nenhum ajuste no campo de interação. Um resultado interessante, visto na Fig. (13.e), mostra uma curva muito semelhante as três gaussianas utilizadas no método de pulsos π . Apresentamos uma comparação entre os campos de controle utilizados na técnica CPP $\mathcal{E}(n \delta t)$, Fig. (15.a), com o controle de pulsos π ($\mathcal{E}(t)$), Fig. (15.b). Notar que o método CPP necessita de intensidades de laser

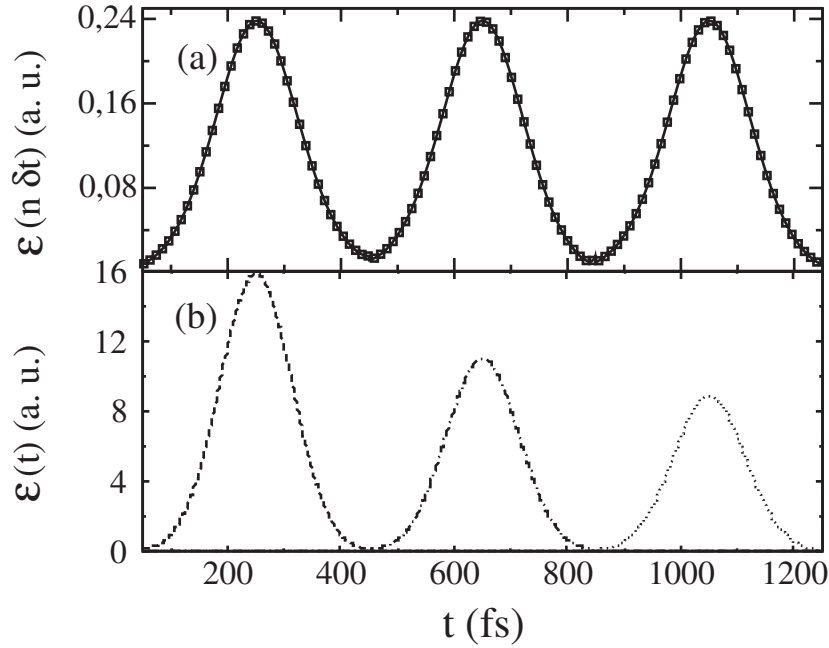


Figura 15: Em (a) dispomos do campo de controle obtido pelo método CPP ($\mathcal{E}(n \delta t)$) (Fig. (13)) e em (b) apresentamos as curvas que descrevem os pulsos gaussianos aplicados na técnica de pulsos π ($\mathcal{E}(t)$).

menor que o método de pulsos π . Devemos ressaltar que o contexto teórico desses métodos não é o mesmo, manifestando-se na diferença da amplitude do campo elétrico. A técnica de pulsos π é aproximada e não otimizada, apresentando um mecanismo teórico muito sensível aos parâmetros do laser. Em relação ao método CPP, obtemos um conjunto de soluções possíveis para o campo de laser que implementam a mesma trajetória alvo, sendo uma dessas curvas uma solução muito boa do ponto de vista prático para o controle de transições vibracionais do funcional OH.

5.4 VANTAGENS DO CONTROLE CPP EM RELAÇÃO AOS PULSOS π

Demonstraremos a seguir duas vantagens da técnica CPP, que poderiam ser úteis em uma possível realização experimental. Observamos que, para a técnica CPP, as curvas de maior intensidade são as Fig. (13.a) até Fig. (13.d). Suponha que quiséssemos um perfil de campo semelhante ao da Fig. (13.d), mas desejássemos manter a intensidade máxima do laser limitada até certo valor, por exemplo, de $\mathcal{E}(n \delta t) = 2$ a.u., correspondente ao pico em $t \approx 800$ fs. Como poderíamos proceder?

O procedimento consistiria em verificar o instante em que o campo de laser atinge o máximo limite, configurando-o para permanecer constante em tal janela de tempo δt . Nos intervalos δt subsequentes o método voltaria a procurar perfis apropriados de campo,

mas sempre observando o limite de intensidade imposto.

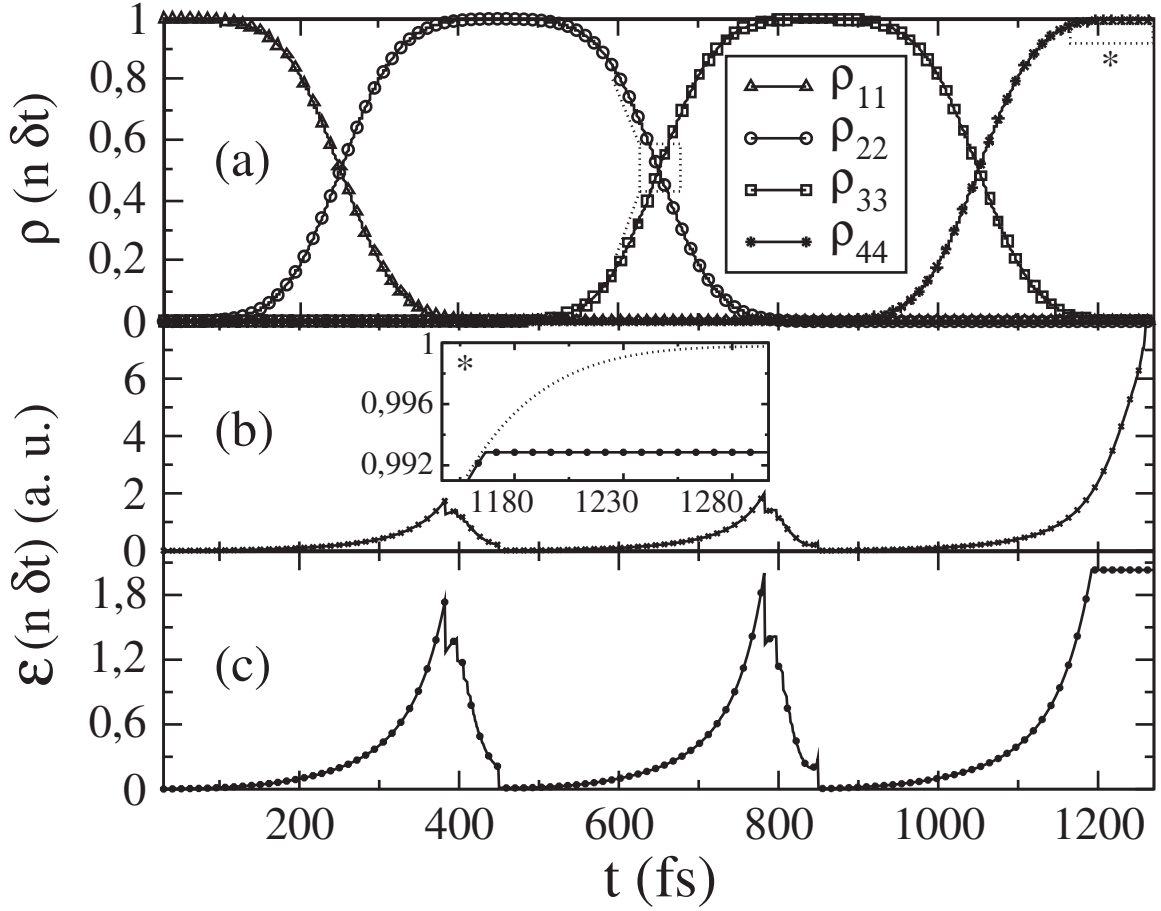


Figura 16: Na parte (a) temos a população controlada, em (b) uma das soluções para campo de laser (Fig. 13) e em (c) a curva do campo de interação após a aplicação do procedimento de redução de amplitude do campo em (b). A ampliação em (b) mostra a diferença da população alvo (fracamente tracejada) em relação a população controlada (asteriscos) após a aplicação da técnica de redução de amplitude. Note que a diferença é insignificante, correspondendo a um erro menor do que 1% nas populações controladas.

A Fig. (16) demonstra esse efeito de “desligamento” do campo de interação que, consequentemente, provoca um desvio de 0,6% da trajetória alvo, conforme a ampliação do gráfico na Fig. (16.b). Se compararmos o campo original na Fig. (16.b) (reprodução da Fig. (13)) com o campo “consertado” da Fig. (16.c) veremos que a intensidade global permaneceu na ordem de $\mathcal{E}(n \delta t) = 2$ a.u. como desejado.

A outra vantagem do CPP é a possibilidade de recalcular perfis de campos em regiões onde os valores obtidos não sejam apropriados. Por exemplo, suponha que queremos controlar a trajetória alvo de $t = 0$ até $t = T$. Aplicamos o procedimento e obtemos um outro perfil de campo. Contudo, para $t > t_0^{(1)}$ o campo passa a ser muito alto. Então, em $t = t_0^{(1)}$ podemos considerar $|\Psi_0^{(1)}\rangle$ e a partir deste ponto utilizar o protocolo CPP novamente, onde novos perfis de campo são calculados. Podemos escolher o melhor deles,

por exemplo um campo de baixa intensidade até digamos $t = t_0^{(2)}$. Em $t_0^{(2)}$ temos o estado $|\Psi_0^{(2)}\rangle$ e então voltamos a aplicar o método para obter novos campos para $t > t_0^{(2)}$. Assim encontramos um resultado satisfatório até $t_0^{(3)}$. Repetimos sucessivamente a técnica até $t = T$, encontrando portanto um perfil final que seja o desejado.

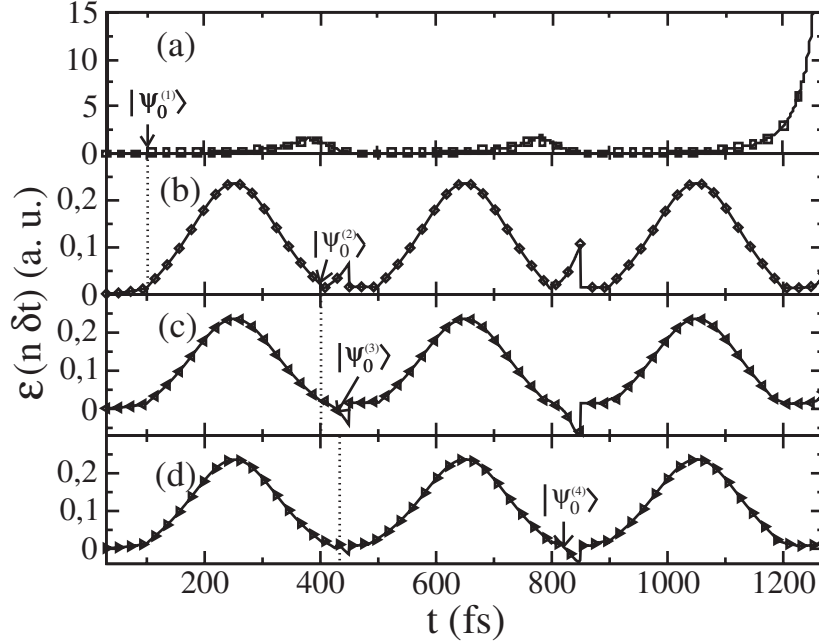


Figura 17: Método de reconfiguração de perfil de campo. O campo original é aquele da Fig. (13.c). Podemos observar em (a) o campo de controle original e a escolha do primeiro estado inicial $|\psi_0^{(1)}\rangle$. Na figura (b) vemos um novo campo evoluído a partir de $|\psi_0^{(1)}\rangle$ e a escolha do estado $|\psi_0^{(2)}\rangle$. Em (c) definimos outro estado $|\psi_0^{(3)}\rangle$ da próxima janela temporal, no intuito de melhorar o formato da curva de controle nas proximidades dos 400 fs. Após essas modificações, a única região escolhida para ser estabelecido um novo vetor estado está apresentada na figura (d), com o estado $|\psi_0^{(4)}\rangle$.

Para ilustrar o protocolo, considere a curva apresentada na Fig. (17.a), avaliamos o campo de controle e decidimos recalcular o perfil de campo a partir de $t = t_0^{(1)}$. Assim, tomamos o estado $|\psi_0^{(1)}\rangle = \sqrt{0,99519}e^{i\pi/3}|1\rangle + \sqrt{0,00481}e^{i\pi/2}|2\rangle$ no instante $t_0^{(1)} = 100$ fs, e aplicamos CPP para $t > t_0^{(1)}$. Escolhemos uma das soluções, mostrada na Fig. (17.b). Verificamos que podemos melhorar a forma do campo de controle a partir de $t = t_0^{(2)} = 400$ fs. Agora usando $|\psi_0^{(2)}\rangle = \sqrt{0,00464}e^{i\pi}|1\rangle + \sqrt{0,99533}e^{i\pi/4}|2\rangle$ aplicamos mais uma vez a técnica e temos a Fig. (17.c). O procedimento é repetido mais duas vezes, com $|\psi_0^{(3)}\rangle = \sqrt{0,00145}e^{i\pi}|1\rangle + \sqrt{0,99843}e^{i\pi/4}|2\rangle$ em $t_0^{(3)} = 430$ fs levando a solução apresentada na (17.d) e finalmente para $|\psi_0^{(4)}\rangle = \sqrt{0,00143}e^{i\pi/2}|2\rangle + \sqrt{0,99852}e^{i\pi/3}|3\rangle$ em $t_0^{(4)} = 816$ fs, resultando no perfil final apresentado na Fig. (18).

A trajetória controlada e uma ampliação da região em que o perfil inicial foi várias vezes modificado é mostrado na Fig. (18.a). O campo de controle final é representado na Fig. (18.b). Podemos verificar a excelente concordância entre as populações alvo e

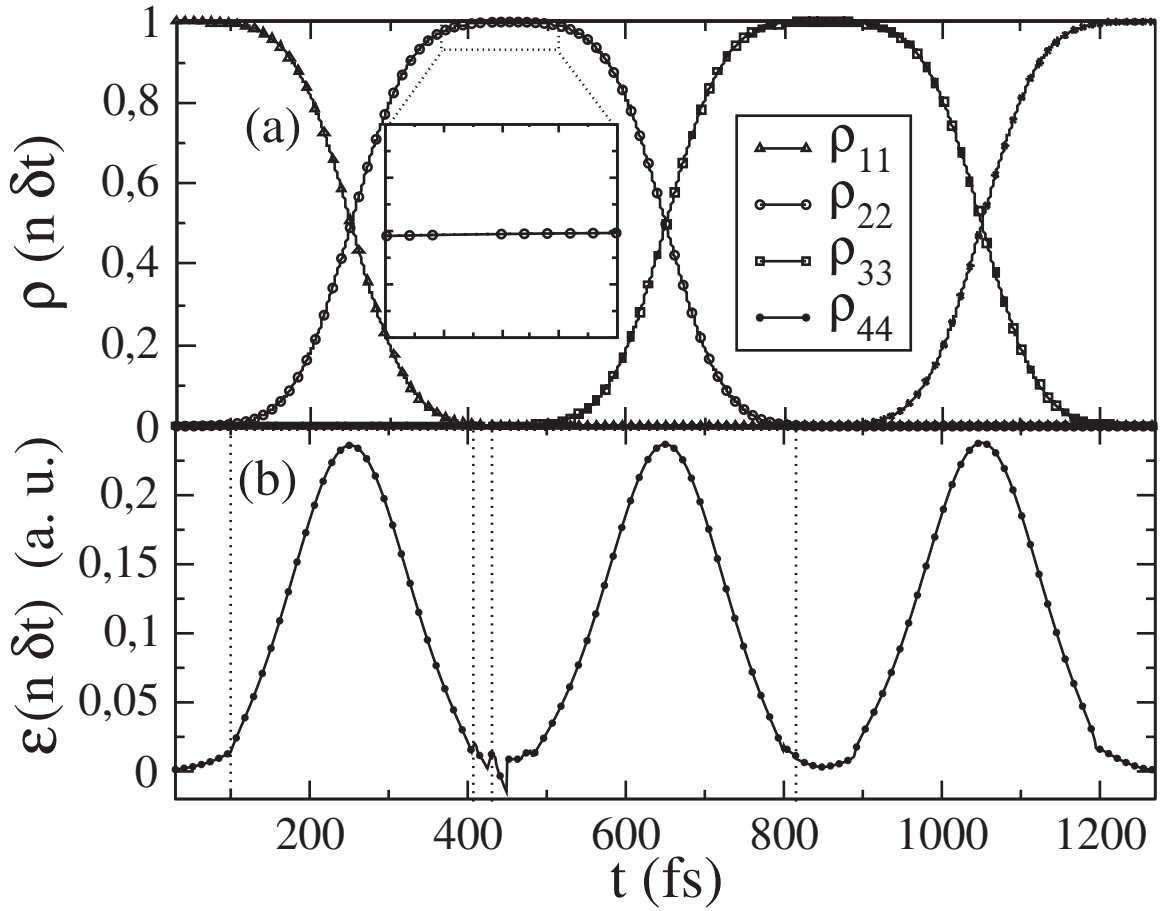


Figura 18: Em (a) podemos observar a população controlada e uma ampliação da região onde foi realizada duas mudanças no perfil inicial, de modo que as trajetórias alvo e controlada coincidem perfeitamente nessa região. Na parte (b) temos o campo elétrico resultante após todas as regressões temporais aplicadas. Novamente temos um formato semelhante as três gaussianas utilizadas nos pulsos π .

controlada, o que corrobora a qualidade do método CPP e suas vantagens teóricas diante de múltiplas solução para o campo elétrico.

5.5 CONTROLE DE TRANSFERÊNCIA DE POPULAÇÃO USANDO STIRAP

A partir desta seção abordaremos o controle de quatro níveis vibracionais do radical OH, onde o objetivo é transferir a população do estado fundamental para o último estado excitado da forma adiabática, isto é, populando o mínimo possível os estados intermediários. Entretanto, queremos popular minimamente os estados intermediários na configuração escada “ Ξ ”. O recurso teórico comumente aplicado para efetuar esse tipo de controle é o método STIRAP, previamente apresentado na Seção 2.5.

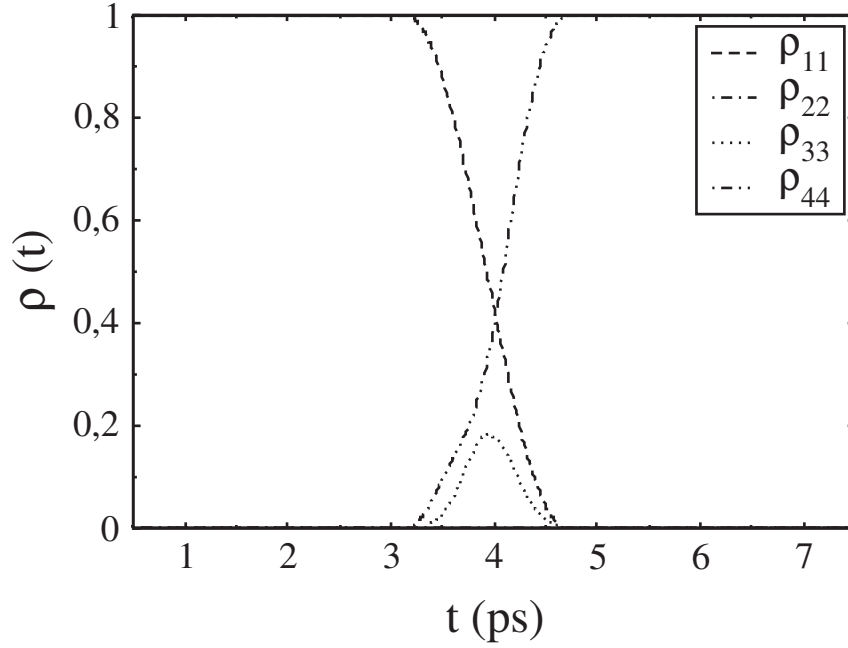


Figura 19: *População vibracional alvo a ser obtida pelo método STIRAP. Notar que em $t = 0$, $\rho_{11}(0) = 1$ e em $t > 5$ ps $\rho_{44}(0) = 1$. Além disso, ρ_{22} é sempre muito pequeno e ρ_{33} não ultrapassa 0,2.*

Em nosso estudo, também desejamos que o segundo nível seja o estado menos populado do que qualquer outro do sistema molecular. Para tal finalidade, geramos a trajetória alvo numericamente, como apresentada na Fig. 19, a partir das equações

$$\rho_{11}(t) = \cos(t)^2, \quad (5.9)$$

$$\rho_{22}(t) = 0, \quad (5.10)$$

$$\rho_{33}(t) = 2\rho_0 \exp[(t - 3.8)/0.4](1 - \rho_{11}(t)), \quad (5.11)$$

$$\rho_{44}(t) = 1 - \rho_{11}(t) - \rho_{22}(t) - \rho_{33}(t). \quad (5.12)$$

onde $\rho_0 = 0.2$, é um parâmetro utilizado para ajustar a população do terceiro nível. A dinâmica das populações ocorre no intervalo de $3 \text{ ps} \leq t \leq 5 \text{ ps}$, em que $\rho_{11} = 1$ para $t = 3 \text{ ps}$ e $\rho_{44} = 1$ para $t = 5 \text{ ps}$. Definimos que o segundo nível não fosse populado, enquanto que a tolerância máxima para o terceiro estado estivesse em torno de 20 % em $t = 4 \text{ ps}$.

O controle STIRAP é semelhante ao método de pulsos π em relação à obtenção das populações controladas. Primeiramente estipulamos os parâmetros físicos do campo de interação e em seguida avaliamos se atingimos o estado alvo.

O Hamiltoniano de controle é apresentado a seguir (ver Capítulo 2)

$$H(t) = H_0 + U(t), \quad (5.13)$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 \end{pmatrix}, \quad (5.14)$$

$$U(t) = \begin{pmatrix} 0 & P(t) \cos(\omega_{21}t) & 0 & 0 \\ P(t) \cos(\omega_{21}t) & 0 & S(t) \cos(\omega_{23}t) & 0 \\ 0 & S(t) \cos(\omega_{23}t) & 0 & Q(t) \cos(\omega_{34}t) \\ 0 & 0 & Q(t) \cos(\omega_{34}t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

Para a Eq. (5.15), temos os campos de controle ($\hbar = 1$) expressos por

$$P(t) = -P_0 \exp \left[- \left(\frac{t - \Delta t/2 - t_0}{\tau_1} \right)^2 \right], \quad (5.16)$$

$$S(t) = -\alpha P_0 \exp \left[- \left(\frac{t + \Delta t/2 - t_0}{\tau_1} \right)^2 \right], \quad (5.17)$$

$$Q(t) = -\beta P_0 \exp \left[- \left(\frac{t + \Delta t/2 - T_0}{\tau_2} \right)^2 \right]. \quad (5.18)$$

A evolução temporal do sistema é obtida ao resolver numericamente (método de Runge-Kutta de quarta ordem) a equação de Schrödinger dependente do tempo para a Eq. (5.13) usando os pulsos das Eqs. (5.16) - (5.18). As populações vibracionais controladas, seguindo as condições expostas na Seção 2.5, são mostradas na Fig. (21.b).

Selecionamos os mesmos autovalores de energia vibracional das seções anteriores para o Hamiltoniano não perturbado H_0 , assim como os valores dos elementos de dipolo elétrico μ_{12}, μ_{23} e μ_{34} . Por fim, estipulamos a largura temporal do pulsos $P(t)$ e $S(t)$ em $\tau_1 = 0,5 \text{ ps}$ e do pulso $Q(t)$ com $\tau_2 = 1 \text{ ps}$. Temos $P_0 = 5\pi$ a.u. para gerar a coerência quântica necessária nas transições alvo e as constantes $\alpha = 1,088$ e $\beta = 1,019$. O campo elétrico associado a cada frequência de oscilação é calculado através da relação $J_0 = \mu_{nm} \mathcal{E}_0^{(J)}$ ($J = P, S, Q$), onde $\mathcal{E}_0^P = 146,40$ a.u., $\mathcal{E}_0^S = 95,00$ a.u. e $\mathcal{E}_0^Q = 72,60$ a.u..

Em relação aos campos de controle dados pelas expressões $P(t), S(t)$ e $Q(t)$, temos o parâmetro $\Delta t = 0,558 \text{ ps}$ que representa a sobreposição temporal dos pulsos de laser (determinado numericamente). O sinal negativo que acompanha Δt nas expressões para os envelopes dos pulsos (ver as Eqs. (5.16) - (5.18)) está associado a ordem dos pulsos de interação, adiantando o campo de excitação dos níveis superiores em relação ao campo de excitação dos níveis inferiores, assim em um arranjo que pode parecer um pouco

contra-intuitivo (ver a seguir). Se $\Delta t = 0$, significa que os pulsos não estão se sobrepondo temporalmente. O centro temporal dos campos de laser é dado pelos instantes $t_0 = 4 \text{ ps}$, para $P(t)$ e $S(t)$, e $T_0 = 2,93 \text{ ps}$ para o campo $Q(t)$. Esses intervalos de tempo são arbitrários e dependem somente dos critérios definidos pelo experimentador, sendo apenas uma referência para o início das transições ópticas.

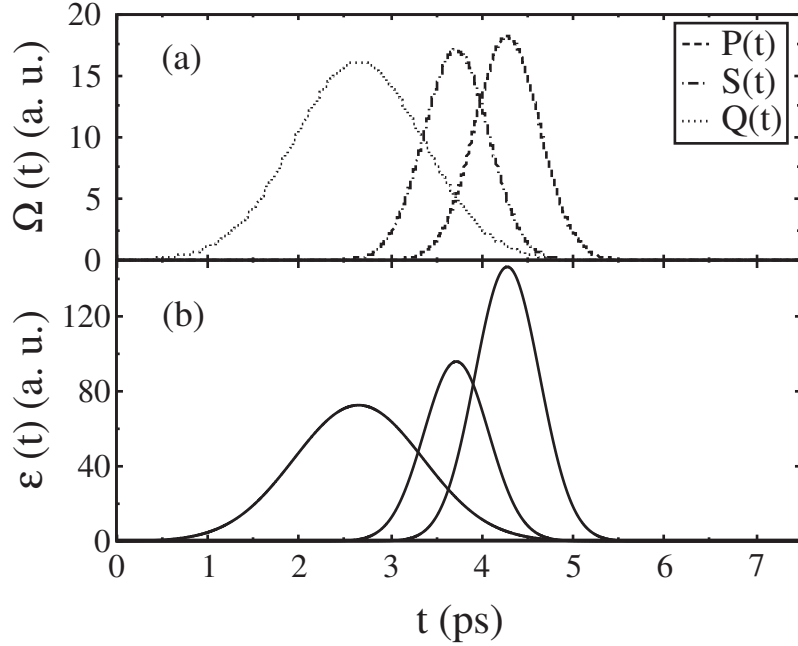


Figura 20: Em (a) temos a frequência de oscilação do sistema e em (b) o campo elétrico associado a cada uma das transições na técnica STIRAP.

A impressão de uma sequência contra-intuitiva para os pulsos de controle, ver Fig. (20.a), se dá pelo seguinte motivo. A curva tracejada representa o campo $P(t)$ que acopla os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, com o centro temporal em $t \approx 4,3 \text{ ps}$. O campo ponto-tracejado $S(t)$ está associado ao acoplamento entre os estados $|2\rangle$ e $|3\rangle$, centrado em $t \approx 3,7 \text{ ps}$. O último pulso de laser $Q(t)$, dado pela curva pontilhada, acopla os estados $|3\rangle$ e $|4\rangle$ e está centrado temporalmente no instante $t \approx 2,6 \text{ ps}$. Logo, o pulso que excita 3 para 4 é o primeiro que “chega” na amostra. Esta ordem é necessária para que a transição seja adiabática [83, 113].

As populações controladas via STIRAP estão dispostas na Fig. (21), no qual verifica-se que alcançamos a transferência total de população do primeiro para o último estado vibracional, populando minimamente os estados intermediários. Conforme discutido na Seção 2.5, as transições não saem perfeitamente adiabáticas em sistemas cujo número de estados é par, como podemos observar $\rho_{22} \approx 3,8\%$ em $t \approx 4 \text{ ps}$ no segundo estado vibracional. No entanto, o terceiro estado foi populado com $\rho_{33} \approx 25\%$, que está próximo do nosso objetivo de controle definido inicialmente. Veja a ampliação mostrada na Fig. (21.b) confrontando as respectivas populações do terceiro nível. Notamos que o método

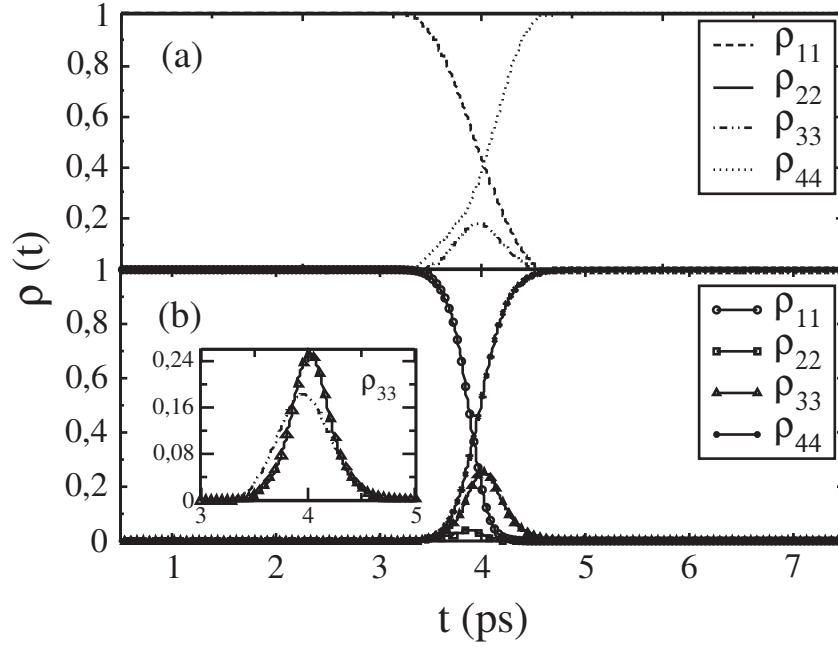


Figura 21: Em (a) tem-se as curvas de população alvo, enquanto que na parte (b) estão as curvas de população controladas usando a técnica STIRAP. Na ampliação apresentada em (b) estão as populações do terceiro nível. Note a semelhança nas populações controlada e alvo.

STIRAP tem certa limitação se queremos condições muito restritas de valores de população com tempos intermediários.

5.6 COMPARAÇÃO DO MÉTODO STIRAP COM A TÉCNICA CPP

Realizaremos o mesmo procedimento da Seção 5.3, isto é, vamos utilizar as populações alvo da Fig. (19) como uma trajetória controlável no método CPP, visando a obtenção do respectivo campo de interação e comparando o resultado com a técnica STIRAP. Portanto, precisamos somente dos autovalores de energia vibracionais, dos elementos de dipolo elétrico e o estado inicial com $b_1^{(0)} = 1$, $b_2^{(0)} = b_3^{(0)} = b_4^{(0)} = 0$ com as fases relativas por $\beta_1^{(0)} = \beta_3^{(0)} = \beta_4^{(0)} = 0$.

A evolução temporal do sistema molecular que desejamos controlar é realizada em 8 ps, ou 8000 fs. Discretizamos a população em 800 pulsos de intervalos temporais de $\delta t = 10$ fs seguindo a trajetória especificada. Não estabelecemos nenhum critério extra de adiabaticidade no método CPP. Além disso, não estamos necessariamente interessados na maneira que o estado molecular evolui, seja ele adiabático ou não. Na realidade buscamos o campo de controle que promova a evolução em cada janela temporal δt . Segue na Fig. (22) as soluções para o campo de controle, calculados pelo método CPP para a trajetória

alvo.

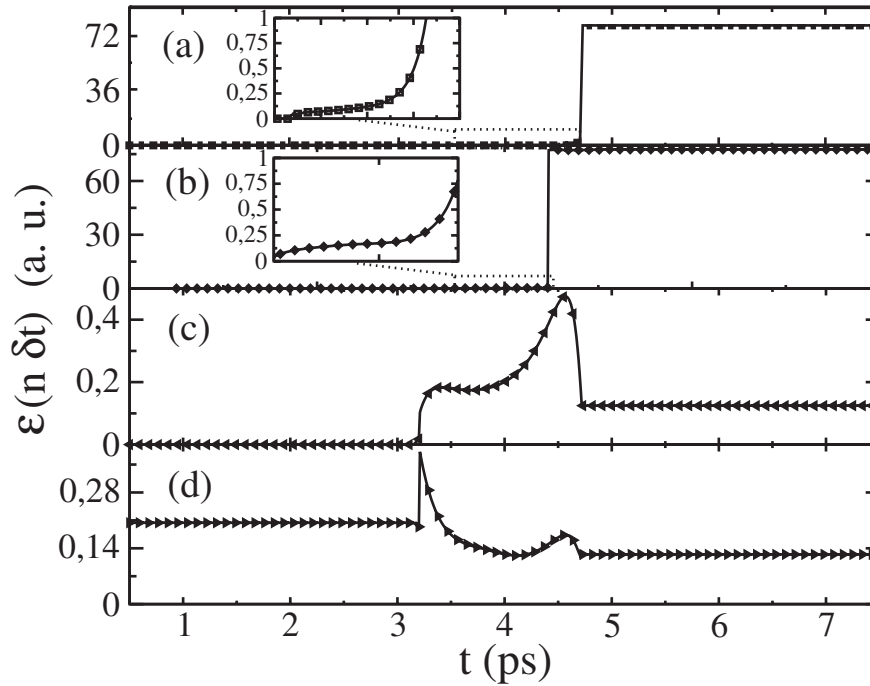


Figura 22: Múltiplas soluções para o campo elétrico calculados pela técnica CPP. Nas figuras (a) e (b) temos uma ampliação do intervalo onde ocorre a transferência de população, revelando um comportamento relativamente regular e de baixa amplitude. Porém, o campo precisa ser alto para t 's maiores. Nas curvas (c) e (d) estão as soluções para o campo de controle que apresentam baixa amplitude.

Das múltiplas soluções possíveis no método CPP, selecionamos quatro resultados a serem analisados. Em relação aos pulsos encontrados, aqueles que apresentaram maiores intensidades são os mostrados nas Figs. (22.a) e (22.b). No entanto, na região onde ocorre a transferência de população do estado fundamental para os estados superiores, dentro do intervalo $3 \text{ ps} \leq t \leq 5 \text{ ps}$, podemos observar um comportamento mais suave do campo de controle, como observado nas ampliações dessa região nos respectivos gráficos. Quando o quarto estado torna-se totalmente populado, o campo de controle fica muito mais intenso para $t > 4,5 \text{ ps}$. O resultado apresentado na Fig. (22.c) possui um aspecto regular e de baixa intensidade, sendo uma das melhores soluções obtidas nesse caso. O campo apresentado na Fig. (22.d) também pode ser considerado um bom resultado devido a sua configuração suave, exceto para a rápida variação no instante em que ocorre o início da transição dos níveis vibracionais, em $t \approx 3,2 \text{ ps}$.

A seguir, analisaremos a população controlada a partir dos campos determinados através do método CPP. Temos na Fig. (23) as populações alvo e a controlada sobrepostas. Também mostramos duas ampliações das curvas em duas regiões específicas. As populações calculadas são muito próximas das trajetórias alvo. Um ponto importante nesse resultado é

a ausência da população no segundo estado vibracional, que também desejávamos alcançar pela técnica STIRAP, mas que não foi obtida com total sucesso.

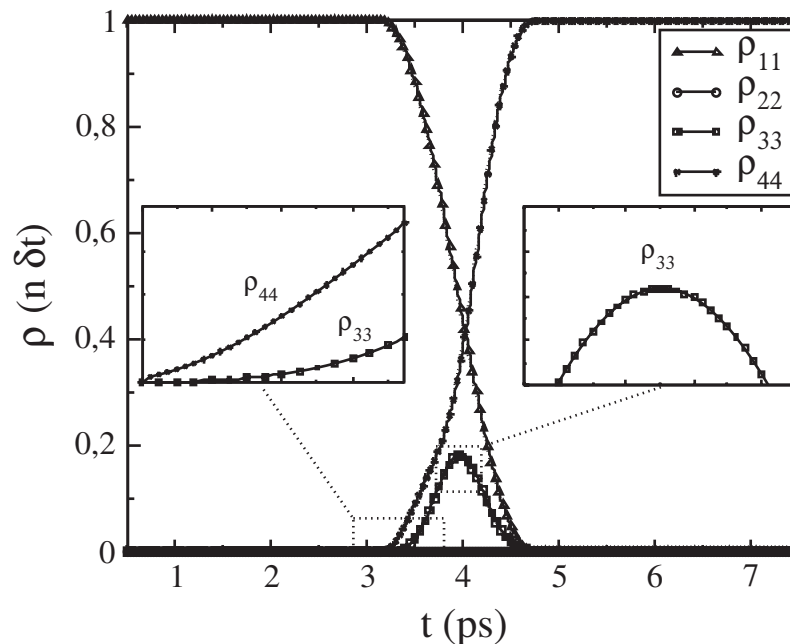


Figura 23: Trajetória alvo juntamente com a população controlada usando a técnica CPP. A concordância entre as curvas é muito boa. Na ampliação à esquerda vemos as populações do terceiro e quarto estados, enquanto na ampliação à direita temos somente a população do terceiro estado na região onde ocorre o máximo de população.

Dessa forma, o método CPP mostra-se versátil ao tratarmos do controle de transferência de população do estado fundamental diretamente para o quarto nível de energia do funcional OH. Na técnica STIRAP, são utilizados três pulsos de laser que promovem o acoplamento dos estados moleculares, preparados em determinada ordem temporal dentro do limite adiabático. No método CPP obtemos o perfil do campo de controle, que pode ser configurado experimentalmente por trens de pulsos de laser, produzindo as mesmas populações propostas no estado alvo.

5.7 VANTAGENS DO CONTROLE CPP EM RELAÇÃO AO STIRAP

Aplicaremos agora os protocolos de aperfeiçoamento do campo de controle da mesma forma que foi realizada na Seção 5.4, iniciando com o um procedimento para tentar diminuir a amplitude do laser.

Considere a curva apresentada na Fig. (22.a), sendo um dos resultados de maior intensidade em comparação as outras soluções obtidas pelo método. Suponha que desejamos

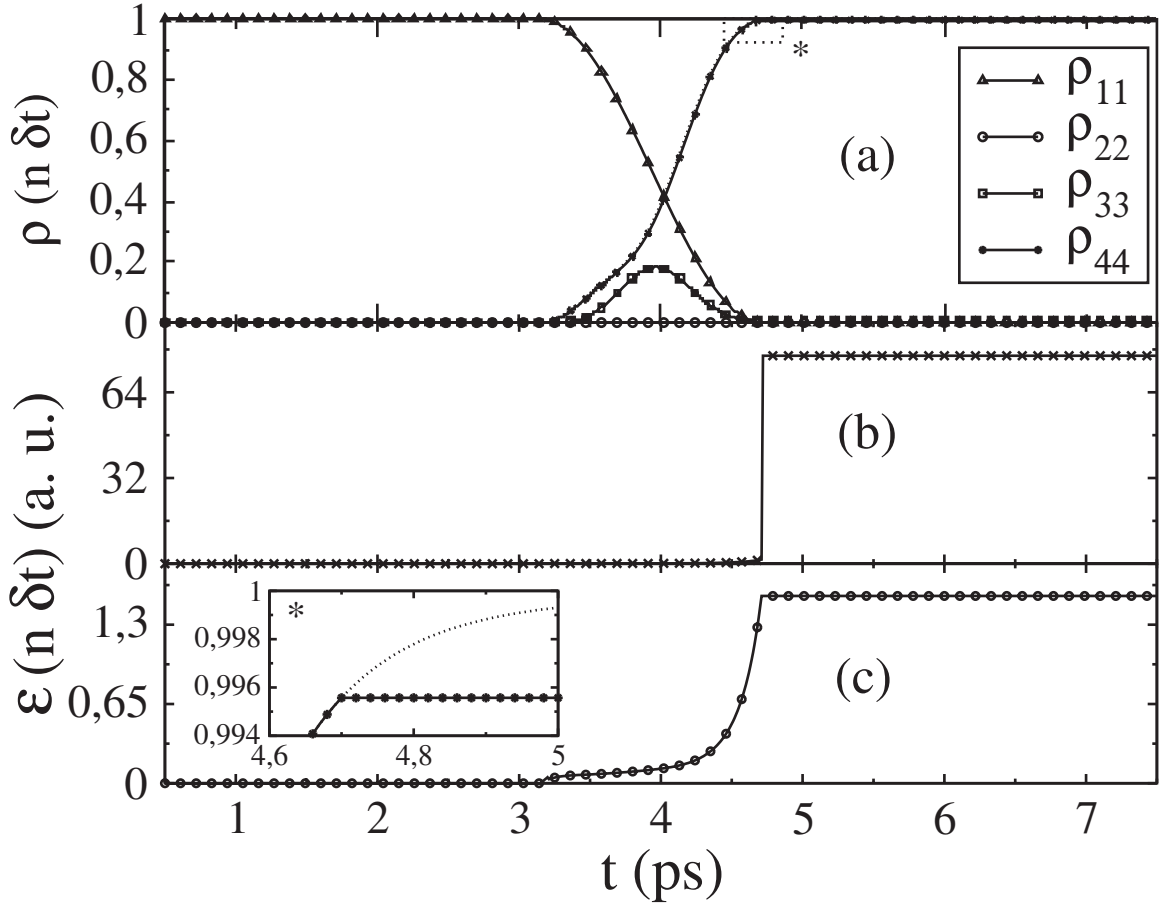


Figura 24: Em (a) temos a população controlada com a trajetória alvo que está fracamente pontilhada, utilizando o campo de controle com amplitude reduzida da figura (c). Na parte (b) temos o campo de controle original sem a redução de amplitude (Fig. (22.a)). Na ampliação apresentada em (b), podemos analisar a diferença causada na evolução das populações vibracionais pelo campo de controle configurado constante nesse intervalo de tempo. A redução na amplitude do campo de controle gerou um erro menor do que 1% nas populações controladas.

fixar o valor máximo para o campo elétrico em $\mathcal{E}(n \delta t) = 1,5355$ a.u., sendo essa a amplitude mínima antes da variação abrupta do campo de controle em $t \approx 4,7$ ps.

Aplicando a técnica mencionada, obtivemos uma diferença significativa na amplitude do campo de interação, ver a Fig. (24.c) em comparação à Fig. (24.b). A intensidade máxima do campo em (24) é tão alta que não nos permite ver claramente como é o perfil do mesmo na região temporal em que se dão as transições. Na realidade, apresenta um comportamento relativamente regular no intervalo $3 \text{ ps} \leq t \leq 5 \text{ ps}$. Já para o campo reduzido em (24.c), está bem nítido o perfil em $3 \text{ ps} \leq t \leq 5 \text{ ps}$. Neste caso, a população controlada e a trajetória alvo estão indicadas na ampliação da Fig. (24.b), com uma diferença de 0,3 % entre os resultados.

Realizaremos agora a aplicação da segunda técnica de aperfeiçoamento do campo

de laser (ou seja, a técnica de regressão temporal. Ver Seção 5.4), escolhendo determinados instantes de tempo para recalculer o perfil do campo de controle. Optamos pela curva apresentada na Fig. (22.d), devido as rápidas variações de intensidade em $t \approx 3 \text{ ps}$. De acordo

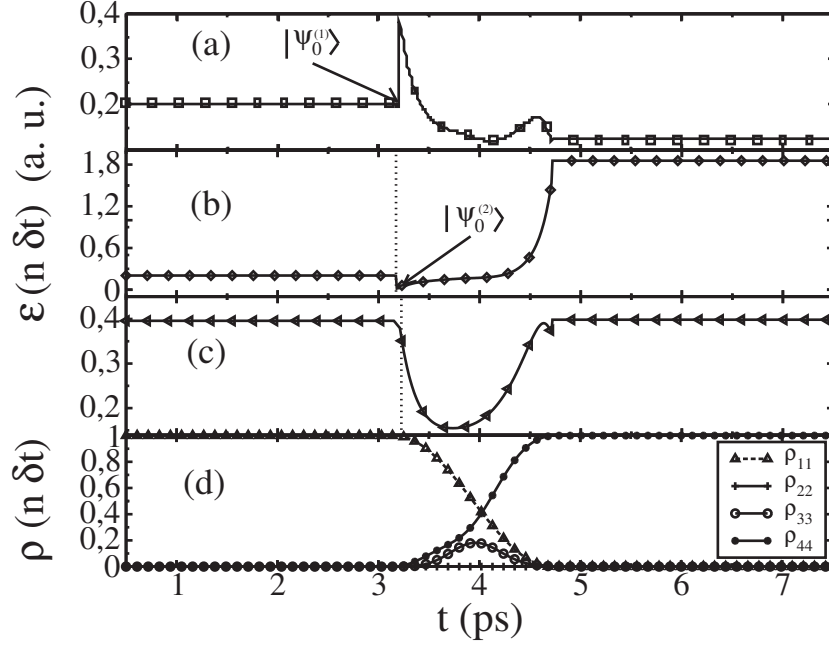


Figura 25: Em (a) mostramos o campo elétrico escolhido para a aplicação do controle por regressão temporal (Fig. (22)), onde selecionamos $t_0^{(1)}$ para o qual temos $|\psi_0^{(1)}\rangle$. Em (b) mostramos o perfil obtido. Aplicamos novamente a técnica de regressão temporal a partir de $t_0^{(2)}$ com $|\psi_0^{(2)}\rangle$. O resultado é disposto em (c). Escolhemos esse novo perfil de campo como definitivo devido a sua baixa amplitude e o comportamento regular. Na figura (d) exibimos a população controlada com o campo em (c).

com a Fig. (25.a), calculamos um novo campo de controle a partir de $t = 3,18 \text{ ps}$, quando $|\psi_0^{(1)}\rangle = \sqrt{0,99919} e^{i\pi/2} |1\rangle + \sqrt{0.00007} e^{i\pi} |3\rangle + \sqrt{0.00003} e^{i\pi/4} |4\rangle$. Podemos observar na Fig. (25.b) que o novo campo é mais suave do que o obtido anteriormente, contudo, apresenta a amplitude maior na região onde ocorre a transferência de população para o quarto estado vibracional. Assim aplicamos novamente a técnica, agora em $t = 3,21 \text{ ps}$, onde $|\psi_0^{(2)}\rangle = \sqrt{0,99659} e^{i\pi} |1\rangle + \sqrt{0.000144} e^{i\pi/3} |3\rangle + \sqrt{0.003264} e^{i\pi/6} |4\rangle$, fornecendo o resultado da Fig. (25.c). Podemos observar um comportamento regular e de baixa amplitude, sendo aproximadamente da mesma ordem que o campo apresentado na Fig. (25.a). Finalizando o estudo das soluções obtidas através da técnica de regressão temporal, apresentamos na Fig. (25.d) a trajetória controlada pelo campo suavizado da Fig. (25.c).

Encerramos a presente seção fazendo uma comparação arbitrário entre o perfil de campo utilizado na técnica de controle STIRAP com o resultado apresentado na Fig. (22.c). Quando desejamos controlar um sistema físico por intermédio da técnica STIRAP, a maior preocupação é o quão próximo da adiabaticidade estarão os autoestados do Hamiltoniano de interação. Confrontamos na Fig. (26) os campos de controle referentes as

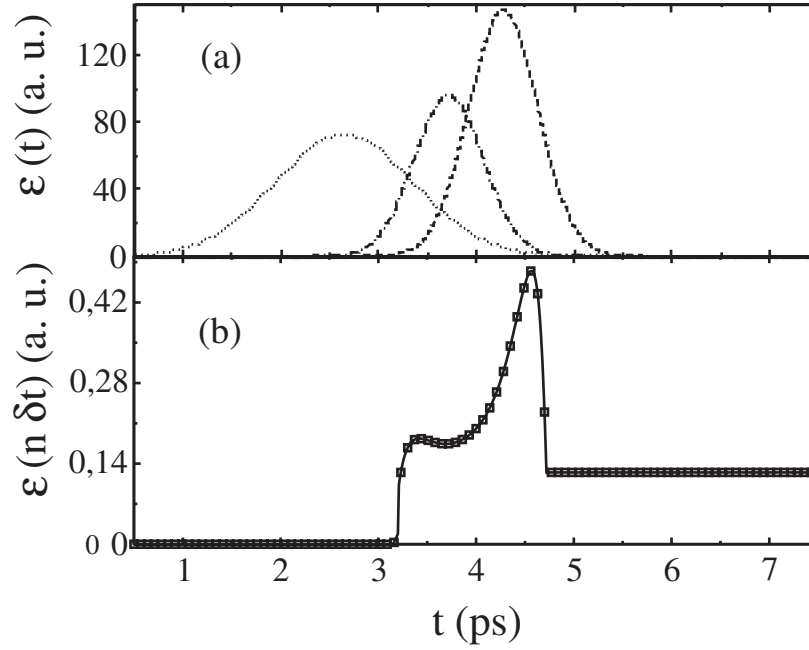


Figura 26: Em (a) temos os pulsos de laser gaussianos preparados no método STIRAP. Na figura (b) está disposto o campo de laser obtido pelo método CPP. A diferença na amplitude é considerável, porém essas curvas apresentam algumas semelhanças importantes.

técnicas STIRAP e CPP. Para tornar mais clara a semelhança entre os pulsos de controle, apresentamos na Fig. (26.a) os três campos gaussianos da técnica STIRAP somados, enquanto que, na Fig. (26.b), temos o campo obtido no método CPP. Note a semelhança no contorno dos dois casos, embora as larguras e centros não coincidam.

De acordo com o procedimento adotado em STIRAP, a alta amplitude do laser é importante somente para gerar as coerências quânticas, tratando-se portanto de um mecanismo de controle não otimizado. Na técnica CPP calculamos todos os campos de interação possíveis, obtendo algumas soluções de alta ou baixa intensidade. Temos que alguma dessas soluções são melhores, principalmente quando desejamos implementar campos de controle que sejam mais facilmente configuráveis em laboratório, como o exemplo apresentado na Fig. (27.b).

Finalmente, salientamos que no método STIRAP utiliza-se campos que acoplam cada uma das transições desejadas no sistema de acordo com a configuração estipulada. No controle CPP, calculamos o campo de laser que controlará todas as transições desejadas para a molécula em termos de uma trajetória estipulada. Este é um aspecto fundamental diferenciando os dois métodos.

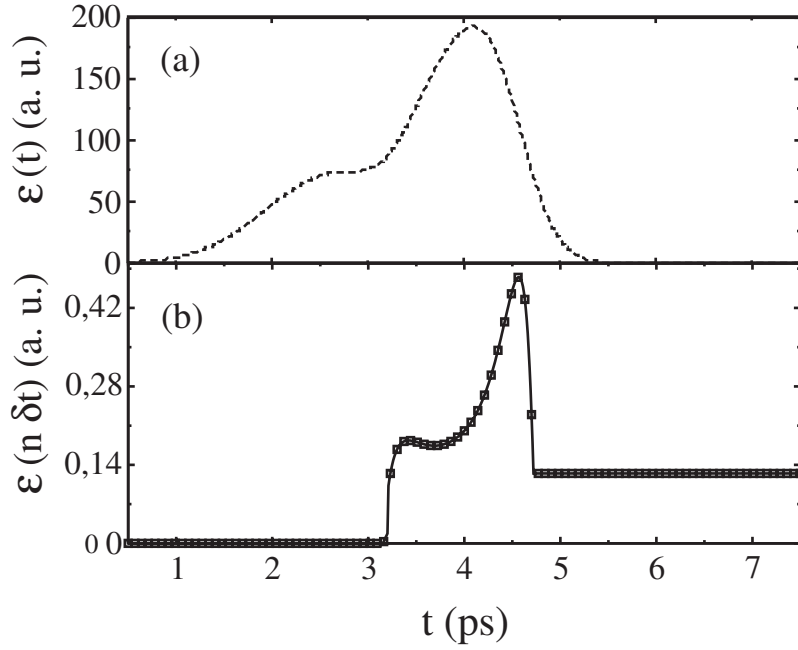


Figura 27: Em (a) apresentamos a soma dos três pulsos utilizados na técnica STIRAP. Em (b) temos o envelope “resultante” calculado pelo método CPP. Note que o contorno de ambas as curvas são semelhantes. No intervalo onde ocorre a transferência de população, $3 \text{ ps} \leq t \leq 5 \text{ ps}$, a “convolução” dos pulsos gaussianos é parecido com o perfil do campo do método CPP.

5.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Apresentamos nesse capítulo o controle quântico coerente de transições vibracionais em um sistema de quatro níveis. A comparação das técnicas de pulsos π e STIRAP, em relação ao controle paramétrico por partes (CPP), é dada pelo resultado das populações controladas e os perfis de campo utilizados para tal objetivo.

Mostramos que mesmo uma primeira rodada de simulações nos forneça campos não tão adequados quanto os pulsos π e STIRAP, podemos repetir o método CPP e assim melhorar o perfil dos campos elétricos. Ao final do processo de aperfeiçoamento, teremos uma situação melhor de que as técnicas π e STIRAP.

6 CONCLUSÃO

Na presente dissertação buscamos controlar a transferência de população em um sistema de quatro níveis através do método paramétrico independente do tempo por partes (CPP). Selecionamos quatros estados vibracionais do radical OH e também aplicamos os métodos de pulsos π e STIRAP, onde comparamos os perfis do campo elétrico e as respectivas populações controladas. Notamos que o controle quântico paramétrico, proposto pelo nosso grupo de pesquisa, pode ser estendido para o controle de um sistema de N níveis. Logo, tal abordagem foi suficiente para promover transições nos quatro estados quânticos de interesse.

Existem inúmeros procedimentos matemáticos desenvolvidos na área de controle quântico, dos quais apresentamos um apanhado dos mais difundidos atualmente. Escolhemos os métodos de pulsos π e STIRAP, como objeto de comparação teórica, em função da facilidade conceitual, e principalmente, implementação computacional. Basicamente, temos que resolver a equação de Schrödinger numericamente e verificar a evolução temporal das probabilidades de cada autoestado do sistema. Ambos os métodos possuem limitações, mas, por serem relativamente simples, são amplamente empregados na literatura, além de permitirem uma visão completa do processo de interação de campos de radiação coerente no controle de sistemas quânticos.

Primeiramente, definimos um estado alvo a ser atingido em cada um desses métodos de controle, e em seguida, comparamos as populações controladas e os campos de laser. Iniciamos nosso estudo a partir da técnica de pulsos π generalizados, sendo definido os parâmetros moleculares e os termos de acoplamento do laser. Preparamos os pulsos de laser no intuito de produzir transições vibracionais nível a nível, até atingir o quarto estado excitado, fazendo uso da configuração escada “ Ξ ”. Observamos que a técnica de pulsos π é sensível aos parâmetros do laser e é aproximada quando aplicada em sistemas maiores do que dois estados de energia. Dentro dessas limitações, foi possível atingir o estado desejado usando três pulsos de laser gaussianos. Ao aplicarmos a técnica CPP, discretizamos temporalmente a trajetória expressa pelas populações alvo e calculamos o campo de laser que implementa a dinâmica molecular do sistema. Obtivemos múltiplas soluções devido a natureza não-linear desse método, havendo diferenças tanto no formato quanto na intensidade, que é característica em problemas de controle inverso. Uma das soluções encontradas apresentou grande semelhança com a configuração estipulada nos pulsos π , formando três gaussianas defasadas temporalmente.

Em relação ao mecanismo STIRAP, alteramos o nosso objetivo de controle de população. Estipulamos como alvo a transferência completa de população do estado

de vibração fundamental diretamente para o quarto nível vibracional, não populando o segundo nível e populando minimamente o terceiro estado de energia. O estado alvo indicado é uma particularidade desse método [114], por conseguinte, comparar esse tipo de transição com outra técnica de controle proporciona um importante complemento no estudo de processos adiabáticos em controle quântico. Para aplicar o método STIRAP é necessário obedecer alguns critérios de adiabaticidade, que são definidos precisamente na literatura. As populações obtidas ficaram muito próximas do objetivo de controle, ocorrendo a transferência completa de população para o último nível vibracional desse sistema. A diferença entre as populações dos níveis intermediários deve-se a natureza da técnica STIRAP em relação ao número par de níveis e do limite adiabático não ter sido completamente satisfeito. Definindo a população alvo como sendo uma trajetória independente do tempo em cada janela temporal, fomos capazes de controlar a transferência de população do sistema de maneira totalmente satisfatória usando o método CPP. Além disso, obtivemos quatro perfis de campo de controle distintos, onde duas soluções para o campo elétrico apresentaram alta intensidade e as outras de baixa intensidade.

Apresentamos ao longo dos resultados duas vantagens teóricas do procedimento CPP. A primeira delas é analisar o perfil das soluções calculadas e identificar o intervalo de tempo onde o campo de controle apresenta maior intensidade. Em seguida, mantemos a amplitude do laser constante nessa região, delimitando a amplitude máxima do campo elétrico [23]. A outra vantagem é uma contribuição desta dissertação para o método CPP, que também não foi aplicada no procedimento direto [21, 68]. A ideia é retroceder determinadas janelas temporais na trajetória de controle e propagarmos um novo vetor de estado a partir de um instante de tempo específico. O propósito dessa sistematização é obter campos de controle mais suaves e remover ou evitar variações muito bruscas, pois a cada novo vetor de estado a ser propagado na janela temporal escolhida, obtém-se múltiplas soluções e temos total liberdade para escolhermos aquela que seja mais adequada para evoluir o sistema molecular de interesse.

Ao aplicarmos os referidos procedimentos para a obtenção dos resultados que comparam a técnica CPP com os pulsos π e STIRAP, demonstramos o controle da trajetória alvo e a possibilidade de suavização de determinadas janelas temporais do campo de interação. Dessa forma, podemos observar a versatilidade do método CPP ao ser confrontado com dois objetivos distintos de controle, produzindo campos de laser a princípio passíveis de serem implementados experimentalmente. Finalizamos a presente dissertação elencando algumas perspectivas de trabalhos futuros em controle quântico:

- Controlar sistemas quânticos de interesse com mais de quatro níveis.
- Aplicar o método CPP em sistemas dissipativos ou com decoerência.
- Comparar diretamente o controle ótimo com a técnica CPP.

REFERÊNCIAS

- [1] Jiusandro Kuhn. *Controle Paramétrico de Evolução Quântica*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.
- [2] Moshe Shapiro and Paul Brumer. *Principles of the Quantum Control of Molecular Process*. John Wiley Sons INC, 2002.
- [3] N. Bloembergen and A. H. Zewail. Energy redistribution in isolated molecules and the question of mode-selective laser chemistry revisited. *J. Phys. Chem.*, 88(23):5459, 1984.
- [4] P. Brumer and M. Shapiro. Coherence chemistry: controlling chemical reactions with lasers. *Acc. Chem. Res.*, 22:407, 1989.
- [5] Constantin Brif, Raj Chakrabarti, and Herschel Rabitz. Control of quantum phenomena: past, present and future. *IOP Science*, 2010.
- [6] A. H. Zewail. Laser selective chemistry - is it possible? *Phys. Today*, 33(11):27, 1980.
- [7] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736):493, 1960.
- [8] D. J. Tannor and S. A. Rice. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. *J. Chem. Phys.*, 83:5013, 1985.
- [9] T. Seideman, M. Shapiro, and P. Brumer. Coherent radiative control of unimolecular reactions: Selective bond breaking with picosecond pulses. *J. Chem. Phys.*, 90:7132, 1989.
- [10] A. H. Zewail. The birth of molecules. *Sci. Am.*, 263:76, June 1990.
- [11] Andrius Baltuška, Th Udem, M Uiberacker, M Hentschel, E_ Goulielmakis, Ch Gohle, Ronald Holzwarth, VS Yakovlev, A Scrinzi, Th W Hänsch, et al. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, 421(6923):611–615, 2003.
- [12] M. Hosseini, B.M. Sparkes, G. Campbell, 2 P.K. Lam 1, and B.C. Buchler. High efficiency coherent optical memory with warm rubidium vapour. *Nature Communications*, 2011.
- [13] Jianming Cai, Gian Giacomo Guerreschi, and Hans J Briegel. Quantum control and entanglement in a chemical compass. *Physical Review Letters*, 104(22):220502, 2010.
- [14] Claudio Altafini and Francesco Ticozzi. Modeling and control of quantum systems: An introduction. *IEEE Transactions*, 2012.

-
- [15] M. Shapiro and P. Brumer. Laser control of unimolecular decay yields in the presence of collisions. *J. Chem. Phys.*, 90:6179, 1989.
- [16] David Tannor, Ronnie Kosloff, and Stuart Rice. Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations. *Journal Chemical Physics*, 86(1), 1986.
- [17] A. P. Peirce, M. A. Dahleh, and H. Rabitz. Optimal control of quantum-mechanical systems: Existence, numerical approximation, and applications. *Phys. Rev. A*, 37:4950, 1988.
- [18] Peter Gross, Harjinder Singh, Herschel Rabitz, Kenneth Mease, and GM Huang. Inverse quantum-mechanical control: A means for design and a test of intuition. *Physical Review A*, 47(6):4593, 1993.
- [19] M. Holthaus and B. Just. Generalized π pulses. *Physical Review A*, 49:1950–1960, 1994.
- [20] B. W. Shore, K. Bergmann, J. Oreg, and S. Rosenwaks. Multilevel adiabatic population transfer. *Phys. Rev. A*, 44:7442, 1991.
- [21] Jiusandro Kuhn and M. G. E. da Luz. Piecewise time-independent procedure to control two-level systems. *Physical Review*, 75(A):053–410, 2007.
- [22] CA Estrada Guerra, D Velasco Villamizar, and Luis GC Rego. Decoherence effects on quantum control by reverse optimized pulse sequences. *Physical Review A*, 86(2):023411, 2012.
- [23] G. J. Delben and M. G. E. da Luz. General tracking control of arbitrary n-level quantum systems using piecewise time-independent potentials. *Quantum Information Process*, 15(5):1955–1978, 2016.
- [24] Abhinav Jha, Vincent Beltrani, Carey Rosenthal, and Herschel Rabitz. Multiple solutions in the tracking control of quantum systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(26):7667–7670, 2009.
- [25] Nikolay V Golubev, Victor Despré, and Alexander I Kuleff. Quantum control with smoothly varying pulses: general theory and application to charge migration. *Journal of Modern Optics*, 64(10-11):1031–1041, 2017.
- [26] A Picón, J Biegert, A Jaron-Becker, and A Becker. Coherent control of the vibrational state population in a nonpolar molecule. *Physical Review A*, 83(2):023412, 2011.
- [27] Iduabo John Afa and Carles Serrat. Quantum control of population transfer and vibrational states via chirped pulses in four level density matrix equations. *Applied Sciences*, 6(351), 2016.

-
- [28] Jianbing Qi. Electromagnetically induced transparency in an inverted y-type four-level system. *Physica Scripta*, 81(1):015402, 2009.
- [29] Lijun Yang, Ke-jia Sun, Su-heng Zhang, and Xiao-min Feng. Electromagnetically induced transparency in the four-level system driven by bichromatic microwave field. In *Quantum and Nonlinear Optics III*, volume 9269, page 926914. International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [30] National Institute of Standards and Technology. Optical frequency combs. NIST gov, 12 2009.
- [31] Matthew C Stowe, Avi Pe’er, and Jun Ye. Control of four-level quantum coherence via discrete spectral shaping of an optical frequency comb. *Physical review letters*, 100(20):203001, 2008.
- [32] Avi Pe’er, Evgeny A Shapiro, Matthew C Stowe, Moshe Shapiro, and Jun Ye. Precise control of molecular dynamics with a femtosecond frequency comb. *Physical review letters*, 98(11):113004, 2007.
- [33] Dmytro Shyshlov, Eduardo Berrios, Martin Gruebele, and Dmitri Babikov. On readout of vibrational qubits using quantum beats. *The Journal of chemical physics*, 141(22):224306, 2014.
- [34] Marius Lysebo and Leif Veseth. Quantum optimal control theory applied to transitions in diatomic molecules. *Physical Review A*, 90(6):063427, 2014.
- [35] Enciclopaedia Britannica. *Hydroxide - Chemical compound*. England, Jan. 2016.
- [36] A. L. O. Santos. Estudo dos parâmetros de controle quântico de estados vibracionais de uma molécula diatômica. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Federal do Paraná, 2015.
- [37] Qi Wei, Yudong Cao, Sabre Kais, Bretislav Friedrich, and Dudley Herschbach. Quantum computation using arrays of n polar molecules in pendular states. *Chemical Physics*, 17(22):3714–3722, 2016.
- [38] Meiyu Zhao and Dmitri Babikov. Anharmonic properties of the vibrational quantum computer. *The Journal of chemical physics*, 126(20):204102, 2007.
- [39] Taiwang Cheng and Alex Brown. Quantum computing based on vibrational eigenstates: Pulse area theorem analysis. *The Journal of chemical physics*, 124(3):034111, 2006.
- [40] P. Brumer and M. Shapiro. Control of unimolecular reactions using coherent light. *Chem. Phys. Lett.*, 126:541, 1986.

-
- [41] Peter W. Atkins and Ronald Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*, volume 1. Oxford, New York, 1999.
- [42] Andrew Steane. Quantum computing. *IOP Science*, 61(2), 1998.
- [43] Y. Nakamura¹, Yu. A. Pashkin, and J. S. Tsai. Coherent control of macroscopic quantum states in a single-cooper-pair box. *Nature*, 398:786–788, 1999.
- [44] A F Fercher¹, W Drexler, C K Hitzenberger, and T Lasser. Optical coherence tomography - principles and applications. *IOP Science*, 66(2), 2003.
- [45] A. Shnitman, I. Sofer, I. Golub, A. Yegorov, M. Shapiro, Z. Chen, and P. Brumer. Experimental observation of laser control: electronic branching in the photodissociation of Na_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 76(16):285–293, 1996.
- [46] P. Brumer and M. Shapiro. Laser control of chemical reactions. *Scientific American*, 272:34, March 1995.
- [47] C. K. Chan, P. Brumer, and M. Shapiro. Coherent radiative control of IBr photodissociation via simultaneous (ω_1, ω_3) excitation. *J. Chem. Phys.*, 94:2688, 1991.
- [48] Z. Chen, M. Shapiro, and P. Brumer. Incoherent interference control of photodissociation in the strong-field domain. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 4:605, 1995.
- [49] M. Shapiro and P. Brumer. Coherent control of molecular dynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 66(6):859, 2003.
- [50] M. Shapiro and P. Brumer. Quantum limitations on dynamics and control. *J. Chem. Phys.*, 103:487, 1995.
- [51] Praveen Kumar and Svetlana A. Malinovskaya. Quantum dynamics manipulation using optimal control theory in the presence of laser field noise. *Journal of Modern Optics*, 57(14-15):9, august 2010.
- [52] Philipp Treutlein, Theodor W. Hänsch, Jakob Reichel, Antonio Negretti, Markus A. Cirone, and Tommaso Calarco. Microwave potentials and optimal control for robust quantum gates on an atom chip. *Phys. Rev. A*, 74:022312, Aug 2006.
- [53] A. Borzi and G. von Winckel. Multigrid methods and sparse-grid collocation techniques for parabolic optimal control problems with random coefficients. *Society for Industrial and Applied Mathematics*, 31(3):2172–2192, 2009.
- [54] W. S. Zhu and H. Rabitz. A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator. *J. Chem. Phys.*, 109:385, 1998.

-
- [55] W. S. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz. Rapidly convergent iteration methods for quantum-optimal control of population. *J. Chem. Phys.*, 108:1953, 1998.
- [56] Tommaso Caneva, Michael Murphy, Tommaso Calarco, Rosario Fazio, Simone Montangero, Vittorio Giovannetti, and Giuseppe E Santoro. Optimal control at the quantum speed limit. *Physical Review Letters*, 103(24):240501, 2009.
- [57] Stephen T. Thornton and Jerry B. Marion. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. Cengage Learning, 2004.
- [58] J. Werschnik and E. K. U. Gross. Quantum optimal control theory. *Journal Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.*, 40:R175–R211, 10 2007.
- [59] Jair Botina, Herschel Rabitz, and Naseem Rahman. A new approach to molecular classical optimal control: Application to the reaction $\text{hcn} \rightarrow \text{hc} + \text{n}$. *The Journal of chemical physics*, 102(1):226–236, 1995.
- [60] Maxim Artamonov, Tak-San Ho, and Herschel Rabitz. Quantum optimal control of ozone isomerization. *Chemical Physics*, 305(1):213–222, 2004.
- [61] Maxim Artamonov, Tak-San Ho, and Herschel Rabitz. Quantum optimal control of hcn isomerization. *Chemical Physics*, 328(1):147–155, 2006.
- [62] Ulrich Hohenester, Per Kristian Rekdal, Alfio Borzì, and Jörg Schmiedmayer. Optimal quantum control of bose-einstein condensates in magnetic microtraps. *Physical Review A*, 2007.
- [63] N. J. Wang and H. Rabitz. Optimal control of optical pulse propagation in a medium of three-level systems. *Phys. Rev. A*, 52:R17, 1995.
- [64] Tobias Brixner and Gustav Gerber. Quantum control of gas-phase and liquid-phase femtochemistry. *ChemPhysChem*, 4(5):418–438, 2003.
- [65] Y. Ohtsuki, G. Turinici, and H. Rabitz. Generalized monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems. *J. Chem. Phys.*, 120:5509, 2004.
- [66] C. K. Ong, G. M. Huang, T. J. Tarn, and J. W. Clark. Invertibility of quantum-mechanical control systems. *Math. Systems Theory*, 17(4):335, 1984.
- [67] J.J. Sakurai and Jim Napolitano. *Mecânica Quântica Moderna*. bookman, Porto Alegre, 2013.
- [68] Guilherme Jurkevicz Delben. *Controle Paramétrico por Partes de um Sistema Quântico de N Níveis*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2013.

-
- [69] Wusheng Zhu and Herschel Rabitz. Quantum control design via adaptive tracking. *The Journal of chemical physics*, 119(7):3619–3625, 2003.
- [70] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992.
- [71] A Ruschhaupt, Xi Chen, D Alonso, and JG Muga. Optimally robust shortcuts to population inversion in two-level quantum systems. *New Journal of Physics*, 14(9):093040, 2012.
- [72] Kimikazu Sugimori, T. Ito, Hidemi Nagao, and K. Nishigawa. Theoretical study of multiphoton processes in diatomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 105(A):596–604, 2005.
- [73] Jochen Scheuer, Xi Kong, Ressa S Said, Jeson Chen, Andrea Kurz, Luca Marseglia, Jiangfeng Du, Philip R Hemmer, Simone Montangero, Tommaso Calarco, et al. Precise qubit control beyond the rotating wave approximation. *New Journal of Physics*, 16(9):093022, 2014.
- [74] R Stassi, A Ridolfo, S Savasta, R Girlanda, and O Di Stefano. Delayed-choice quantum control of light-matter interaction. *EPL (Europhysics Letters)*, 99(2):24003, 2012.
- [75] Anthony Kiely and Andreas Ruschhaupt. Inhibiting unwanted transitions in population transfer in two-and three-level quantum systems. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(11):115501, 2014.
- [76] Carles Serrat, Montserrat Corbera, and John Afa. Trichromatic π -pulse for ultrafast total inversion of a four-level ladder system. *Applied Sciences*, 5(4):1484–1493, 2015.
- [77] J Mizrahi, B Neyenhuis, KG Johnson, WC Campbell, C Senko, D Hayes, and C Monroe. Quantum control of qubits and atomic motion using ultrafast laser pulses. *Applied Physics B*, 114(1-2):45–61, 2014.
- [78] Isidor Isaac Rabi, NF Ramsey, and J Schwinger. Use of rotating coordinates in magnetic resonance problems. *Reviews of Modern Physics*, 26(2):167, 1954.
- [79] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum mechanics*, volume 1. John Wiley, New York, 1977.
- [80] R Unanyan, M Fleischhauer, BW Shore, and K Bergmann. Robust creation and phase-sensitive probing of superposition states via stimulated raman adiabatic passage (STIRAP) with degenerate dark states. *Optics Communications*, 155(1):144–154, 1998.

- [81] Ditte Møller. *Adiabatic Processes in Quantum Computation*. PhD thesis, University of Aarhus, Denmark, 05 2008.
- [82] Zhenhua Zhang, Xihua Yang, and Xiaona Yan. Population transfer and generation of arbitrary superpositions of quantum states in a four-level system using a single-chirped laser pulse. *Journal Optical Society of America B*, 30(4):1017–1021, 2013.
- [83] NV Vitanov. Adiabatic population transfer by delayed laser pulses in multistate systems. *Physical Review A*, 58(3):2295, 1998.
- [84] J. Oreg, K. Bergmann, B. W. Shore, and S. Rosenwaks. Population transfer with delayed pulses in four-state systems. *Phys. Rev. A*, 45:4888, 1992.
- [85] S Gong and Yu Niu. Creation of arbitrary coherent superposition states in four-level systems. *Optics and spectroscopy*, 99(2):270–273, 2005.
- [86] K Bergmann, H Theuer, and BW Shore. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 70(3):1003, 1998.
- [87] Jing-Bo Zai, Wei-Shen Zhan, Shuo Wang, Hai-Ping Dang, and Xiao Han. Population transfer of a nah molecule via stimulated raman adiabatic passage. *Laser Physics*, 26(9):096002, 2016.
- [88] Yan-Xiong Du, Zhen-Tao Liang, Yi-Chao Li, Xian-Xian Yue, Qing-Xian Lv, Wei Huang, Xi Chen, Hui Yan, and Shi-Liang Zhu. Experimental realization of stimulated raman shortcut-to-adiabatic passage with cold atoms. *Nature communications*, 7, 2016.
- [89] Levon Chakhmakhchyan, Claude Leroy, Nerses Ananikian, and Stéphane Guérin. Generation of entanglement in systems of intercoupled qubits. *Physical Review A*, 90(4):042324, 2014.
- [90] Bo Y Chang and Ignacio R Sola. Raman excitation of rovibrational coherent and incoherent states via adiabatic passage assisted by dynamic stark effect. *Chemical Physics*, 338(2):228–236, 2007.
- [91] Si-Cong Tian, Ren-Gang Wan, Chun-Liang Wang, Shi-Li Shu, Li-Jie Wang, and Chun-Zhu Tong. Creation and transfer of coherence via technique of stimulated raman adiabatic passage in triple quantum dots. *Nanoscale research letters*, 11(1):219, 2016.
- [92] JG Fujimoto, JM Liu, EP Ippen, and N Bloembergen. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures. *Physical Review Letters*, 53(19):1837, 1984.

- [93] Kai-Jun Yuan and André D Bandrauk. Monitoring coherent electron wave packet excitation dynamics by two-color attosecond laser pulses. *The Journal of chemical physics*, 145(19):194304, 2016.
- [94] M Yeung, S Rykovanov, J Bierbach, L Li, E Eckner, S Kuschel, A Woldegeorgis, C Rödel, A Sävert, GG Paulus, et al. Experimental observation of attosecond control over relativistic electron bunches with two-colour fields. *Nature Photonics*, 11(1):32–35, 2017.
- [95] Herschel Rabitz, Regina de Vivie Riedle, Marcus Motzkus, and Karl Kompa. Whither the future of controlling quantum phenomena? *Science*, 288(5467):824–828, 2000.
- [96] Robert Eisberg and Robert Resnick. *Quatum phisycs of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*. Elsevier, Rio de Janeiro, 1923.
- [97] T. Lei, W. Zhi-Cheng, and G. Huai-Qiang. Radiation pressure and laser cooling of a three-level atom in a ladder configuration. *Chinese Phys.*, 13:1005, 2004.
- [98] W. Rooijakkers, W. Hogervorst, and W. Vassen. Laser cooling, friction, and diffusion in a three-level cascade system. *Phys. Rev. A*, 56:3083, 1997.
- [99] Vineet Bharti and Vasant Natarajan. Study of a four-level system in vee + ladder configuration. *Optics Communications*, 2015.
- [100] F. T. Hioe and R. Grobe. Matched optical solitary waves for three- and five-level systems. *Phys. Rev. Lett.*, 73:2559, 1994.
- [101] R. Garcia-Fernandez, B. W. Shore, K. Bergmann, A. Ekers, and L. P. Yatsenko. Experimental control of excitation flow produced by delayed pulses in a ladder of molecular levels. *J. Chem. Phys.*, 125:014301, 2006.
- [102] Matthias M Dellweg and Carsten Müller. Controlling electron spin dynamics in bichromatic kapitza-dirac scattering by the laser field polarization. *Physical Review A*, 95(4):042124, 2017.
- [103] HR Hamed, SH Asadpour, M Sahrai, B Arzhang, and D Taherkhani. Optical bistability and multi-stability in a four-level atomic scheme. *Optical and Quantum Electronics*, pages 1–12, 2013.
- [104] Philip M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Physical Review*, 34(A):57–64, 1929.
- [105] Kleber Daum Machado. *Equações Diferenciais Aplicadas*. Toda palavra, Ponta Grossa, 2012.

-
- [106] K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and E. A. Shapiro. Phase control of rotational wave packets and quantum information. *Phys. Rev. Lett.*, 93:233601, 2004.
- [107] K Shioya, K Mishima, and K Yamashita. Quantum computing using molecular vibrational and rotational modes. *Molecular Physics*, 105(9):1283–1295, 2007.
- [108] Christopher J Bardeen, Vladislav V Yakovlev, Kent R Wilson, Scott D Carpenter, Peter M Weber, and Warren S Warren. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *Chemical Physics Letters*, 280(1):151–158, 1997.
- [109] Eric Johnm Mascarenhas. Estudo do efeito da anarmonicidade no controle coerente de sistemas quânticos por pulsos p com aplicações à computação quântica. Master’s thesis, Universidade Federal de Goiás, 2016.
- [110] Vinícius V Cruz and Freddy F Guimarães. Estudo teórico da estrutura eletrônica e da dinâmica induzida por lasers da molécula de hcl. *Quim. Nova*, 36(2):267–271, 2013.
- [111] D Daems, Andreas Ruschhaupt, Dominique Sugny, and Stéphane Guerin. Robust quantum control by a single-shot shaped pulse. *Physical review letters*, 111(5):050404, 2013.
- [112] David J Jones, Scott A Diddams, Jinendra K Ranka, Andrew Stentz, Robert S Windeler, John L Hall, and Steven T Cundiff. Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science*, 288(5466):635–639, 2000.
- [113] Nikolay V Vitinov, Thomas Halfmann, Bruce W Shore, and Klaas Bergmann. Laser-induced population transfer by adiabatic passage techniques. *Annual review of physical chemistry*, 52(1):763–809, 2001.
- [114] Klaas Bergmann, Nikolay V Vitinov, and Bruce W Shore. Perspective: stimulated raman adiabatic passage: the status after 25 years. *The Journal of chemical physics*, 142(17):170901, 2015.
- [115] John Horton Conway and Neil James Alexander Sloane. *Sphere packings, lattices and groups*, volume 290. Springer Science & Business Media, 2013.

APÊNDICE A – ASSOCIAÇÃO GEOMÉTRICA ENTRE p_1 , p_3 E p_4

Dividimos os procedimentos matemáticos do Capítulo 3.1 para não atrapalhar o entendimento da estrutura teórica do método paramétrico inverso. Apresentaremos neste apêndice a associação geométrica entre três termos que representam o módulo quadrado dos coeficientes de expansão ζ_n do vetor de estado $|\Psi(\tilde{t})\rangle$ na base do observável de interesse $|v_n\rangle$.

A.1 DEMONSTRAÇÃO

Uma maneira de calcular explicitamente os p_n 's mencionados ao longo da Seção 3.2 é partir de um procedimento denominado de associação geométrica. Aplicaremos tal artifício na Eq. (3.6), que relaciona a trajetória alvo $\tilde{\mathcal{S}}$ com os autovalores do observável de interesse v_n 's e as respectivas probabilidades (p_n 's), sendo

$$\tilde{\mathcal{S}} = p_1(\tilde{t})v_1 + [1 - p_1(\tilde{t}) - p_3(\tilde{t}) - p_4(\tilde{t})]v_2 + p_3(\tilde{t})v_3 + p_4(\tilde{t})v_4 \quad . \quad (\text{A.1})$$

Agora apresentaremos uma simplificação matemática da Eq. (A.1) em termos da associação geométrica com o sistema de coordenadas esférico n dimensional [115]. Utilizando um vetor arbitrário definido por \vec{v}_{esf} , portanto

$$\vec{v}_{esf} = r_1\hat{e}_1 + r_2\hat{e}_2 + r_3\hat{e}_3 + r_4\hat{e}_4 \quad , \quad (\text{A.2})$$

no qual

$$r_1 = \text{sen}(\delta^*) \text{sen}(\phi^*) \text{sen}(\theta^*) \quad , \quad (\text{A.3})$$

$$r_2 = \text{sen}(\delta^*) \text{sen}(\phi^*) \cos(\theta^*) \quad , \quad (\text{A.4})$$

$$r_3 = \text{sen}(\delta^*) \cos(\phi^*) \quad , \quad (\text{A.5})$$

$$r_4 = \cos(\delta^*) \quad . \quad (\text{A.6})$$

Para conectarmos matematicamente os termos provenientes do sistema de coordenadas esférico expresso por r_1, r_2, r_3 e r_4 com a Eq. (A.1), envolvendo a probabilidade de cada autoestado do observável a ser controlado, utiliza-se a seguinte parametrização

$$p_1 = \cos^2(\delta^*) \quad , \quad (\text{A.7})$$

$$p_3 = (1 - p_1) \cos^2(\phi^*) \quad , \quad (\text{A.8})$$

$$p_4 = (1 - p_1) \sin^2(\phi^*) \cos^2(\theta^*) \quad . \quad (\text{A.9})$$

A partir desta parametrização é possível tornar a Eq. (A.1) unicamente dependente de p_1 e das fases de projeção ϕ^* e θ^* . Essa manipulação é crucial para o método paramétrico inverso, pois a controlabilidade da trajetória $\mathcal{S}(\tilde{t})$ para qualquer valor que escolhermos é alcançada se p_1 assumir qualquer valor entre $(0 \leq p_1 \leq 1)$. Com isso, temos finalmente

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\tilde{t}) = & p_1 v_1 + (1 - p_1) \left[1 - \cos^2(\phi^*) - \sin^2(\phi^*) \cos^2(\theta^*) \right] v_2 + \\ & + (1 - p_1) \cos^2(\phi^*) v_3 + (1 - p_1) \sin^2(\phi^*) \cos^2(\theta^*) v_4. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

A.2 CÁLCULO DE p_1 , p_3 E p_4

A proposição desses parâmetros tem por finalidade determinar analiticamente o valor de p_1 . Além disso, se os p_n 's variarem densamente entre 0 e 1 teremos a garantia de que um sistema de 4 níveis será sempre controlável independente do estado inicial [68].

Podemos calcular p_1 fazendo módulo quadrado do produto interno entre o autovetor $|v_1\rangle$, expresso pela Eq. (3.8) como vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$ no instante $t = \tilde{t}$ (ou seja, $p_1 = |\langle v_1 | \Psi(\tilde{t}) \rangle|^2$). Para facilitar o desenvolvimento dos cálculos, estabelecemos as relações a seguir

$$\omega_{i,j} = \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{\hbar}. \quad (\text{A.11})$$

e as fases

$$\sigma_{21}^{(v_1)} = \omega_{21} \Delta t - (\beta_1^{(0)} - \alpha_1^{(v_1)}), \quad (\text{A.12})$$

$$\sigma_{31}^{(v_1)} = \omega_{31} \Delta t + (\beta_3^{(0)} - \alpha_3^{(v_1)}) - (\beta_1^{(0)} - \alpha_1^{(v_1)}), \quad (\text{A.13})$$

$$\sigma_{41}^{(v_1)} = \omega_{41} \Delta t + (\beta_4^{(0)} - \alpha_4^{(v_1)}) - (\beta_1^{(0)} - \alpha_1^{(v_1)}), \quad (\text{A.14})$$

$$\sigma_{32}^{(v_1)} = \omega_{32} \Delta t - (\beta_3^{(0)} - \alpha_3^{(v_1)}), \quad (\text{A.15})$$

$$\sigma_{42}^{(v_1)} = \omega_{42} \Delta t - (\beta_4^{(0)} - \alpha_4^{(v_1)}), \quad (\text{A.16})$$

$$\sigma_{43}^{(v_1)} = \omega_{43} \Delta t - (\beta_4^{(0)} - \alpha_4^{(v_1)}) + (\beta_3^{(0)} - \alpha_3^{(v_1)}). \quad (\text{A.17})$$

Resultando na expressão

$$\begin{aligned} p_1 = & a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} + (1 - a_1^{(v_1)} - a_3^{(v_1)} - a_4^{(v_1)}) (1 - b_1^{(0)} - b_3^{(0)} - b_4^{(0)}) + a_3^{(v_1)} b_3^{(0)} + a_4^{(v_1)} b_4^{(0)} + \\ & + 2 \sqrt{a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} (1 - a_1^{(v_1)} - a_3^{(v_1)} - a_4^{(v_1)}) (1 - b_1^{(0)} - b_3^{(0)} - b_4^{(0)})} \cos(\sigma_{21}^{(v_1)}) + \\ & + 2 \sqrt{a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} a_3^{(v_1)} b_3^{(0)}} \cos(\sigma_{31}^{(v_1)}) + 2 \sqrt{a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} a_4^{(v_1)} b_4^{(0)}} \cos(\sigma_{41}^{(v_1)}) + \\ & + 2 \sqrt{a_3^{(v_1)} b_3^{(0)} (1 - a_1^{(v_1)} - a_3^{(v_1)} - a_4^{(v_1)}) (1 - b_1^{(0)} - b_3^{(0)} - b_4^{(0)})} \cos(\sigma_{32}^{(v_1)}) + \\ & + 2 \sqrt{a_4^{(v_1)} b_4^{(0)} (1 - a_1^{(v_1)} - a_3^{(v_1)} - a_4^{(v_1)}) (1 - b_1^{(0)} - b_3^{(0)} - b_4^{(0)})} \cos(\sigma_{42}^{(v_1)}) + \\ & + 2 \sqrt{a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} a_4^{(v_1)} b_4^{(0)}} \cos(\sigma_{43}^{(v_1)}). \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Novamente utilizaremos da associação geométrica no intuito de simplificar a expressão obtida para p_1 , tornando a equação Eq. (A.18) dependente de $a_1^{(v_1)}$ e das fases

de projeção ϕ e θ . Além disso, sabemos que $a_1^{(v_1)^2} + a_2^{(v_1)^2} + a_3^{(v_1)^2} + a_4^{(v_1)^2} = 1$ e também $a_1^{(v_1)} = |\langle 1|v_1\rangle|$, $a_2^{(v_1)} = |\langle 2|v_2\rangle|$, $a_3^{(v_1)} = |\langle 3|v_3\rangle|$ e $a_4^{(v_1)} = |\langle 4|v_4\rangle|$. Definindo um vetor $\vec{v}_{a_1^{(v_1)}, a_3^{(v_1)}, a_4^{(v_1)}}$ por

$$\vec{v}_{a_1^{(v_1)}, a_3^{(v_1)}, a_4^{(v_1)}} = r_1 \hat{d}_1 + r_2 \hat{d}_2 + r_3 \hat{d}_3 + r_4 \hat{d}_4 \quad , \quad (\text{A.19})$$

e relacionando com o sistema esférico, segue

$$r_1 = \sin(\eta) \sin(\nu) \sin(\kappa) \quad , \quad (\text{A.20})$$

$$r_2 = \sin(\eta) \sin(\nu) \cos(\kappa) \quad , \quad (\text{A.21})$$

$$r_3 = \sin(\eta) \cos(\nu) \quad , \quad (\text{A.22})$$

$$r_4 = \cos(\eta) \quad . \quad (\text{A.23})$$

Se compararmos os termos da Eq. (A.19) com Eq. (3.8) chegamos na seguinte relação para

$$a_1^{(v_1)} = \cos^2(\eta) \quad , \quad (\text{A.24})$$

$$a_3^{(v_1)} = (1 - a_1^{(v_1)}) \cos^2(\nu) \quad , \quad (\text{A.25})$$

$$a_4^{(v_1)} = (1 - a_1^{(v_1)}) \sin^2(\nu) \cos^2(\kappa) \quad , \quad (\text{A.26})$$

e da mesma forma, realizamos o mesmo procedimento para as variáveis do estado inicial $b_1^{(0)}$, $b_3^{(0)}$ e $b_4^{(0)}$ em função das fases de projeção φ_0 e ϑ_0

$$b_1^{(0)} = \cos^2(\varsigma_0) \quad , \quad (\text{A.27})$$

$$b_3^{(0)} = (1 - b_1^{(0)}) \cos^2(\varphi_0) \quad , \quad (\text{A.28})$$

$$b_4^{(0)} = (1 - b_1^{(0)}) \sin^2(\varphi_0) \cos^2(\vartheta_0) \quad . \quad (\text{A.29})$$

Portanto, segue a expressão para p_1 combinando as definições anteriores

$$\begin{aligned} p_1 = & a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} + (1 - a_1^{(v_1)})(1 - b_1^{(0)}) [1 + 2 \sin^2(\nu) \cos^2(\kappa) \sin^2(\varphi_0) \cos^2(\vartheta_0) + \\ & + 2 \cos^2(\nu) \cos^2(\varphi_0) - \cos^2(\varphi_0) - \cos^2(\nu) - \sin^2(\varphi_0) \cos^2(\vartheta_0) - \\ & - \sin^2(\nu) \cos^2(\kappa) + \cos^2(\nu) \sin^2(\varphi_0) \cos^2(\vartheta_0) + \sin^2(\nu) \cos^2(\varphi_0) \cos^2(\kappa)] + \\ & + 2 \sqrt{a_1^{(v_1)}(1 - a_1^{(v_1)}) b_1^{(0)}(1 - b_1^{(0)})} [\sqrt{1 - \cos^2(\nu) - \sin^2(\nu) \sin^2(\kappa)} \times \\ & \times \sqrt{1 - \cos^2(\varphi_0) - \sin^2(\varphi_0) \sin^2(\vartheta_0)} \cos(\sigma_{21}^{(v_1)}) + \cos(\nu) \cos(\varphi_0) \cos(\sigma_{31}^{(v_1)}) + \\ & + \sin(\nu) \cos(\theta) \sin^2(\varphi_0) \cos(\vartheta_0) \cos(\sigma_{41}^{(v_1)})] + 2(1 - a_1^{(v_1)})(1 - b_1^{(0)}) \times \\ & \times \{ \cos(\nu) \cos(\varphi_0) \sin(\nu) \sin^2(\varphi_0) \cos(\kappa) \cos(\vartheta_0) \cos(\sigma_{43}^{(v_1)}) + \\ & + \sqrt{[1 - \cos^2(\nu) - \sin^2(\nu) \cos^2(\kappa)][1 - \cos^2(\varphi_0) - \sin^2(\varphi_0) \cos^2(\vartheta_0)]} \times \\ & \times [\cos(\nu) \cos(\varphi_0) \cos(\sigma_{32}^{(v_1)}) + \sin(\nu) \cos(\kappa) \sin^2(\varphi_0) \cos(\vartheta_0) \cos(\sigma_{42}^{(v_1)})] \} \quad . \quad (\text{A.30}) \end{aligned}$$

A partir desse ponto, é necessário verificar a validade da Eq. (A.30) no intervalo 0 e 1.

A.3 EQUIVALÊNCIA ENTRE A PROJEÇÃO DOS ESTADOS DE CONTROLE E A PROJEÇÃO DOS ESTADOS INICIAIS

De acordo com o modelo matemático do controle paramétrico inverso, até o momento sabemos que a fase de projeção entre os estados iniciais $|1\rangle$ e $|3\rangle$ é φ_0 e a projeção entre os estados $|1\rangle$ e $|4\rangle$, é dado por ϑ_0 . Esses parâmetros são considerados arbitrários e não controláveis, sendo qualquer número entre 0 e $\pi/2$. Entretanto, as fases de projeção dos autoestados do observável \mathcal{S} , expressos por ν e κ , são totalmente controláveis. Uma escolha possível que naturalmente vai facilitar o controle do sistema é definir $\nu = \varphi_0$ e $\kappa = \vartheta_0$. Adotamos, portanto, a seguinte relação

$$q = \cos^2(\varphi_0), \quad (\text{A.31})$$

$$s = \cos^2(\vartheta_0), \quad (\text{A.32})$$

de modo que q e s podem variar livremente entre 0 e 1. Substituindo essa relação na Eq. (A.30), chegamos em

$$\begin{aligned} p_1 = & a_1^{(v_1)} b_1^{(0)} + (1 - a_1^{(v_1)})(1 - b_1^{(0)}) [q^2 + (q - 1)^2 s^2 + (q - 1)^2 (s - 1)^2] + \\ & + \sqrt{a_1^{(v_1)}(1 - a_1^{(v_1)}) b_1^{(0)}(1 - b_1^{(0)})} [(1 - q)(1 - s) \cos(\sigma_{21}^{(v_1)}) + q \cos(\sigma_{31}^{(v_1)}) + \\ & + (1 - q)s \cos(\sigma_{41}^{(v_1)})] + 2(1 - a_1^{(v_1)})(1 - b_1^{(0)}) \{q s(1 - q) \cos(\sigma_{43}^{(v_1)}) + \\ & + (1 - q)(1 - s)[q \cos(\sigma_{32}^{(v_1)}) + s(1 - q) \cos(\sigma_{42}^{(v_1)})]\}, \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

por fim, a Eq. (A.33) é uma das expressões fundamentais para o método de controle paramétrico inverso. Através dela, somos capazes de controlar a variável $a_1^{(v_1)}$, tornando-se um critério suficiente para garantir que p_1 é controlável no domínio ($0 \leq p_1 \leq 1$) [68]. Novamente podemos averiguar a independência das variáveis do estado inicial $b_1^{(0)}$, q e s . Os termos $\sigma_{i,j}^{(v_1)}$ representam as oscilações do sistema quântico.

Analogamente, repetindo os procedimentos anteriores, podemos encontrar expressões equivalentes para as variáveis $a_1^{(v_2)}$, $a_1^{(v_3)}$ e $a_1^{(v_4)}$, isto é

$$\begin{aligned} p_2 = & (1 - p_1 - p_3 - p_4) = |\langle v_2 | \Psi(\tilde{t}) \rangle|^2 \\ = & a_1^{(v_2)} b_1^{(0)} + (1 - a_1^{(v_2)})(1 - b_1^{(0)}) [q^2 + (q - 1)^2 s^2 + (q - 1)^2 (s - 1)^2] + \\ & + \sqrt{a_1^{(v_2)}(1 - a_1^{(v_2)}) b_1^{(0)}(1 - b_1^{(0)})} [(1 - q)(1 - s) \cos(\sigma_{21}^{(v_1)}) + q \cos(\sigma_{31}^{(v_1)}) + \\ & + (1 - q)s \cos(\sigma_{41}^{(v_1)})] + 2(1 - a_1^{(v_2)})(1 - b_1^{(0)}) \{q s(1 - q) \cos(\sigma_{43}^{(v_1)}) + \\ & + (1 - q)(1 - s)[q \cos(\sigma_{32}^{(v_1)}) + s(1 - q) \cos(\sigma_{42}^{(v_1)})]\}, \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} p_3 = & |\langle v_3 | \Psi(\tilde{t}) \rangle|^2 \\ = & a_1^{(v_3)} b_1^{(0)} + (1 - a_1^{(v_3)})(1 - b_1^{(0)}) [q^2 + (q - 1)^2 s^2 + (q - 1)^2 (s - 1)^2] + \\ & + \sqrt{a_1^{(v_3)}(1 - a_1^{(v_3)}) b_1^{(0)}(1 - b_1^{(0)})} [(1 - q)(1 - s) \cos(\sigma_{21}^{(v_1)}) + q \cos(\sigma_{31}^{(v_1)}) + \\ & + (1 - q)s \cos(\sigma_{41}^{(v_1)})] + 2(1 - a_1^{(v_3)})(1 - b_1^{(0)}) \{q s(1 - q) \cos(\sigma_{43}^{(v_1)}) + \\ & + (1 - q)(1 - s)[q \cos(\sigma_{32}^{(v_1)}) + s(1 - q) \cos(\sigma_{42}^{(v_1)})]\}, \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

$$\begin{aligned}
p_4 &= |\langle v_4 | \Psi(\tilde{t}) \rangle|^2 \\
&= a_1^{(v_4)} b_1^{(0)} + (1 - a_1^{(v_4)})(1 - b_1^{(0)}) [q^2 + (q - 1)^2 s^2 + (q - 1)^2 (s - 1)^2] + \\
&+ \sqrt{a_1^{(v_4)}(1 - a_1^{(v_4)}) b_1^{(0)}(1 - b_1^{(0)})} [(1 - q)(1 - s) \cos(\sigma_{21}^{(v_1)}) + q \cos(\sigma_{31}^{(v_1)}) + \\
&+ (1 - q)s \cos(\sigma_{41}^{(v_1)})] + 2(1 - a_1^{(v_4)})(1 - b_1^{(0)}) \{q s(1 - q) \cos(\sigma_{43}^{(v_1)}) + \\
&+ (1 - q)(1 - s)[q \cos(\sigma_{32}^{(v_1)}) + s(1 - q) \cos(\sigma_{42}^{(v_1)})]\} , \tag{A.36}
\end{aligned}$$